



Copolymères diblocs chargés aux interfaces liquides

Guillaume Romet - Lemonne

► To cite this version:

Guillaume Romet - Lemonne. Copolymères diblocs chargés aux interfaces liquides. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Paris Sud - Paris XI, 2002. Français. NNT: . tel-00002377

HAL Id: tel-00002377

<https://theses.hal.science/tel-00002377>

Submitted on 11 Feb 2003

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE PARIS XI
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE

Présentée

Pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

PAR

Guillaume ROMET-LEMONNE

Sujet : COPOLYMERES DIBLOCS CHARGES
AUX INTERFACES LIQUIDES

Soutenue le 20 décembre 2002 devant la Commission d'examen

M. Jean DAILLANT	<i>directeur de thèse</i>
M. Bertrand DELOCHE	<i>président du jury</i>
M. Patrick GUENOUN	
M. Carlos MARQUES	<i>rapporteur</i>
M. Grégoire PORTE	<i>rapporteur</i>
M. Robert K. THOMAS	

Table des matières

Introduction	5
1 Description du système	7
1.1 Les polymères neutres	7
1.1.1 Polymères neutres en solution diluée	7
1.1.2 Les brosses planes	10
1.1.3 Brosse sphérique	12
1.2 Les polyélectrolytes	14
1.2.1 Une chaîne chargée seule en solution	14
1.2.2 Les contre-ions	16
1.2.3 Les brosses planes de polyélectrolytes	20
1.2.4 Brosses chargées sphériques	27
1.3 Propriétés tensioactives usuelles	32
1.3.1 Interfaces et monocouches	33
1.3.2 Structures en solution par auto-association	34
1.3.3 Emulsions et microémulsions	35
1.4 Les copolymères	38
1.4.1 Des macromolécules amphiphiles dans l'eau	38
1.4.2 Associés à des tensioactifs courts	39
1.4.3 Emulsions et microémulsions stabilisées par des copolymères	40
2 Synthèse et caractérisation	41
2.1 Synthèse des copolymères diblocs chargés	41
2.1.1 Présentation des copolymères diblocs chargés	41
2.1.2 Fabrication des copolymères	42
2.1.3 Sulfonation du polystyrène	43
2.2 Composition des échantillons	43
2.2.1 Première caractérisation	44
2.2.2 Analyse élémentaire	44
2.2.3 Electrophorèse capillaire	48
2.3 Caractérisation des copolymères	49
2.3.1 Solubilisation des copolymères	49
2.3.2 Mesures d'absorption d'ultra-violets	50
2.3.3 Température de transition vitreuse	52
2.3.4 Volumes moléculaires	53

2.4	Bilan	54
3	Monocouche à l'interface eau-air	57
3.1	Etude des isothermes des monocouches	57
3.1.1	Formation des monocouches	58
3.1.2	Configurations possibles de la monocouche	58
3.1.3	Mesure de la pression de surface	60
3.1.4	Etude des isothermes	60
3.2	Structure de la brosse chargée	66
3.2.1	La réflexion des neutrons	66
3.2.2	Expériences réalisées	74
3.2.3	Traitement des données	76
3.2.4	Profils de densité de la brosse sans sel	79
3.2.5	Profils de densité de la brosse avec du sel	85
3.3	Conclusions	89
4	Monocouche à l'interface eau-alcane	91
4.1	Cuve de Langmuir	91
4.1.1	Des exigences particulières	92
4.1.2	Conception et réalisation d'une nouvelle cuve	94
4.2	La diffusion des Rayons X	98
4.2.1	Interaction des rayons X avec la matière	99
4.2.2	Approximation de Born de l'onde distordue	100
4.2.3	Fluctuations d'interfaces	101
4.2.4	Multicouches	102
4.3	Expériences réalisées	103
4.3.1	Description du dispositif expérimental	104
4.3.2	Déroulement d'une expérience	105
4.4	Traitement des données	108
4.4.1	Normalisation	108
4.4.2	Estimation du bruit de fond	108
4.4.3	Résolution expérimentale	113
4.5	Résultats	113
4.5.1	L'interface eau-alcane	114
4.5.2	Monocouches de copolymères	114
4.5.3	Propriétés de l'interface	117
4.5.4	Multicouches de copolymères	120
4.6	Conclusions	124
5	Microémulsions d'huile dans l'eau	125
5.1	Formation des microémulsions	125
5.2	Diffusion de neutrons aux petits angles	128
5.2.1	Principe des expériences	128
5.2.2	De la structure des objets au signal mesuré	129
5.2.3	Expériences réalisées	133

5.2.4	Traitement des données	134
5.2.5	Premières observations	136
5.3	Modèle de micelles sphériques	137
5.3.1	Description du modèle	137
5.3.2	Facteur de forme apparent des micelles	138
5.3.3	Cas particuliers	142
5.3.4	Polydispersité et résolution expérimentale	143
5.4	Résultats expérimentaux	145
5.5	Commentaires sur l'ajustement des données	149
5.5.1	Ecart dans les estimations de la concentration	149
5.5.2	Ajustement à grand vecteur de diffusion	151
5.5.3	Facteur de structure	152
5.6	Effet de différents paramètres	154
5.6.1	Effet du solvant organique	154
5.6.2	Taux de charge du bloc polyelectrolyte	156
5.7	Evolution au cours du temps	157
5.7.1	Temps longs	159
5.7.2	Temps courts	159
5.7.3	Reproductibilité	161
5.8	Modification de la structure des micelles	162
5.8.1	Effet du sel	162
5.8.2	Ajout d'un co-tensioactif	166
5.9	Discussion	170
5.9.1	La couronne chargée	170
5.9.2	Structure du cœur des micelles	171
5.9.3	Impact de l'architecture du copolymère	172
5.10	Conclusions	174
6	Mousses liquides	177
6.1	Description et formation	177
6.2	Caractérisation	181
6.3	Propriétés mécaniques	183
6.4	Effet du sel	184
6.5	Conclusions	184
	Conclusions et perspectives	187
	Bibliographie	189

Introduction

Les copolymères diblocs chargés sont une catégorie particulière de polymères, c'est-à-dire de longues chaînes moléculaires. Plus précisément, il s'agit de molécules formées de deux polymères distincts (les deux "blocs") liés chimiquement. Dans le cas qui nous intéresse un de ces deux blocs est chargé et soluble dans l'eau (formant un "poly-ion" ou "polyélectrolyte") tandis que l'autre est neutre et hydrophobe. Ce sont donc des molécules qui d'un côté aiment être au contact de l'eau et de l'autre préfèrent être au contact d'une huile (un solvant organique). Ce caractère amphiphile en fait des molécules tensioactives. Ainsi les copolymères diblocs chargés appartiennent simultanément à deux grandes familles de molécules dont la compréhension fondamentale et l'utilisation industrielle ont fortement progressé au cours du siècle dernier : les polymères et les tensioactifs.

En effet les polymères, déjà abondamment présents dans la nature (les protéines en sont un exemple), ont envahi notre quotidien sous forme de divers produits manufacturés comme les matériaux plastiques ou les fibres synthétiques. Une propriété fondamentale des polymères qui peut servir d'axe pour leur étude est la possibilité d'adopter de nombreuses conformations différentes, la chaîne polymère pouvant être très étendue ou au contraire former une pelote repliée sur elle-même selon son environnement.

Les tensioactifs sont eux aussi massivement utilisés par l'industrie et pour des applications très variées. Les savons domestiques, dont le caractère tensioactif permet à l'eau de se lier à un corps gras le temps d'un nettoyage, en sont les représentants les plus connus. De nombreuses applications font cependant appel à une autre propriété fondamentale de ces molécules : leur capacité à former collectivement des structures diverses en solution, seules ou en incorporant un corps étranger. Ainsi les tensioactifs permettent par exemple de former des vésicules (applications pharmaceutiques) ou de stabiliser des mélanges de liquides immiscibles en formant des microémulsions (applications agro-alimentaires et cosmétiques).

La nature des microémulsions formées dépend fortement de la structure individuelle des molécules tensioactives et en ce sens des molécules pouvant adopter différentes conformations présentent un intérêt particulier. Les copolymères diblocs chargés pourraient à cet égard jouer le rôle de tensioactifs "à géométrie variable" et on peut espérer former des microémulsions qui seraient modifiables à volonté en changeant la température et, puisqu'il s'agit de polyélectrolytes, en ajoutant des ions (du sel) en solution.

Sur le plan fondamental beaucoup de questions demeurent ouvertes et cet objectif paraît encore assez lointain. Le lien entre l'architecture individuelle des copolymères et les structures qu'ils peuvent former collectivement aux interfaces entre deux liquides n'est par exemple pas bien compris, et dans le cas des copolymères chargés encore largement

inexploré. C'est l'objet du travail que nous présentons.

Nous avons abordé ces questions en étudiant les structures formées par des copolymères diblocs chargés en monocouches et dans des microémulsions. Cette dernière situation est nouvelle et nous avons cherché à tirer les premiers enseignements de son observation.

Dans le premier chapitre nous présentons le contexte scientifique dans lequel s'inscrit notre étude. Des résultats théoriques et expérimentaux sont brièvement résumés, pour les polymères neutres puis pour les polyélectrolytes, en solution diluée puis en brosse. Les grands traits des propriétés des tensioactifs courts et des copolymères sont ensuite présentés.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des copolymères que nous avons utilisés. Leur synthèse y est brièvement décrite, puis les diverses expériences que nous avons effectuées afin de les caractériser de la façon la plus complète possible sont présentées. Ces résultats sont essentiels pour mener à bien les expériences présentées dans les chapitres suivants, et pour en interpréter les résultats. Les différentes techniques utilisées pour étudier la structure des assemblées de copolymères sont présentées au fur et à mesure, dans les chapitres concernés.

L'étude d'une monocouche de copolymères déposée à la surface de l'eau fait l'objet du troisième chapitre. La monocouche est déposée dans une cuve de Langmuir, et le profil de densité de la brosse chargée ainsi formée est déterminé par des mesures de réflectivité de neutrons. L'effet du sel sur ce profil est étudié.

Le quatrième chapitre présente notre étude des monocouches à l'interface eau-alcane par diffusion de rayons X dans une cuve de Langmuir que nous avons conçue spécialement pour ce type d'expérience. Nous présentons ce dispositif expérimental particulier et les résultats qu'ils nous a permis d'obtenir.

Dans le cinquième chapitre nous étudions des microémulsions d'huile dans l'eau stabilisées par nos copolymères. La structure des micelles ainsi formées est étudiée par diffusion de neutrons aux petits angles. Différents effets sont discutés, notamment celui de la salinité de la solution sur cette structure.

Une mousse apparue systématiquement lors de la fabrication des microémulsions est abordée dans le sixième et dernier chapitre.

En conclusion l'ensemble des résultats est repris de façon synthétique. Les perspectives ouvertes par notre travail et les suites que l'on peut lui envisager sont ensuite proposées.

Chapitre 1

Description du système

Les copolymères diblocs chargés sont des macromolécules formées de deux chaînes polymères distinctes liées bout à bout de manière covalente : un bloc polymère neutre et un bloc polymère chargé. Dans notre cas le bloc neutre est un polymère hydrophobe tandis que le bloc chargé est un polymère ionisable soluble dans l'eau (polyélectrolyte). Ce sont donc des polymères qui sont aussi des molécules amphiphiles (appelées aussi "tensioactifs" ou "surfactants"), ce qui leur confère des propriétés particulières.

Nous commencerons ce chapitre par une présentation générale des polymères neutres puis des polymères chargés. Comme les molécules amphiphiles classiques, nos copolymères diblocs chargés s'adsorbent aux interfaces et s'auto-assemblent en volume, formant ainsi des brosses polymériques. Nous décrirons donc particulièrement les brosses de polymères neutres ou chargés pour différentes géométries. Enfin, après avoir rapidement résumé les propriétés des tensioactifs usuels, nous verrons en quoi les copolymères diblocs (et à plus forte raison s'ils sont chargés) sont des tensioactifs particuliers et intéressants.

1.1 Les polymères neutres

Les polymères sont abondamment présents autour de nous de façon naturelle, et sont très largement utilisés par l'industrie. Ce fait n'est pas étranger à l'importante progression qu'a connu notre compréhension fondamentale de ces molécules au cours des trente dernières années. En effet de nouvelles et nombreuses approches théoriques et expérimentales ont donné à l'étude des polymères un essor considérable, permettant notamment de comprendre que ces molécules, malgré leur immense variété, suivent un certain nombre de lois universelles. Nous présentons ici quelques-uns des résultats marquants concernant la description des polymères et de leurs propriétés statiques.

1.1.1 Polymères neutres en solution diluée

Considérons une chaîne polymère isolée caractérisée par son nombre de maillons N et par sa longueur de maillon a . La forme du polymère change continuellement sous l'effet des fluctuations thermiques, mais on peut caractériser la configuration spatiale adoptée par la

longueur R , qui est la racine de la moyenne du carré de la distance entre ses extrémités. Si on note \vec{r}_i la position du $i^{\text{ème}}$ maillon, cela donne :

$$R^2 = \langle (\vec{r}_N - \vec{r}_1)^2 \rangle . \quad (1.1)$$

Cette distance R est pratique pour les calculs, mais expérimentalement on mesure plutôt le rayon de giration R_g ou le rayon hydrodynamique R_H de la chaîne. R_g est défini par

$$R_g^2 = \frac{1}{2N^2} \langle \sum_{i,j} (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 \rangle . \quad (1.2)$$

R_H est le rayon apparent de l'objet en solution. On peut le définir statistiquement par

$$R_H^{-1} = \frac{1}{2N^2} \langle \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rangle . \quad (1.3)$$

R_g et R_H sont du même ordre de grandeur que R . Par exemple, pour une chaîne gaussienne¹ (définie ci-après) $R_g = (1/6)^{1/2} R \approx 0.41 R$ et $R_H = (3\pi/128)^{1/2} R \approx 0.27 R$.

Longueur de Kuhn

Une chaîne flexible, où les maillons sont librement joints sans aucune contrainte sur leur orientation, est la plus facile à décrire. De nombreux polymères comportent pourtant des liaisons chimiques qui ont des angles définis. L'orientation d'un maillon est alors corrélée à celles de ses voisins, ce qui donne une certaine rigidité à la chaîne. Néanmoins cette corrélation orientationnelle a une portée finie et on peut voir la chaîne comme une série de segments rigides librement articulés, ce qui permet de se ramener à la description d'une chaîne flexible, dont la taille de l'élément statistique est donnée par la *longueur de Kuhn* du polymère,¹ notée l_K .

La longueur de Kuhn peut alors être considérée comme une taille effective de maillon prenant en compte les corrélations des liaisons chimiques. Plus la chaîne est rigide et plus la longueur de Kuhn est grande, alors que pour une chaîne flexible $l_K = a$. Nous supposons par la suite que cela est toujours le cas, et les différents résultats seront donnés pour des chaînes flexibles. Ils pourront se généraliser au cas de chaînes semi-flexibles en remplaçant a par l_K .

Interactions et qualité du solvant

Une approche géométrique décrivant la chaîne par une marche aléatoire (processus de Markov) aboutit au comportement général²

$$R \propto N^\nu a , \quad (1.4)$$

où l'exposant universel ν dépend des interactions et des corrélations prises en compte entre les monomères.

Si on ne prend en compte aucune interaction (marche aléatoire simple) on obtient $\nu = 1/2$ et la chaîne est appelée *idéale* ou *gaussienne*.

Si on suppose que la concentration en monomères au sein du volume $(4/3)\pi R^3$ est très faible (c'est le cas pour une pelote gaussienne, et ça l'est également si on prend en compte des interactions répulsives entre les monomères) il est possible de prendre en compte leurs interactions par l'intermédiaire d'un seul paramètre : le second coefficient du viriel

$$v = \int (1 - e^{-V(r)/kT}) d\vec{r}, \quad (1.5)$$

k désignant la constante de Boltzmann et T la température. $V(r)$ est le potentiel d'interaction entre deux monomères en présence de solvant. Il est composé d'une forte répulsion de cœur dur à très courtes distances et d'interactions attractives de van der Waals, mais tient aussi compte des interactions entre les monomères et le solvant. Ainsi selon l'affinité chimique avec le solvant, l'interaction effective entre monomères peut être répulsive (ce qui correspond à $v > 0$ et à un gonflement de la chaîne) ou attractive ($v < 0$ et effondrement de la chaîne).

En *bon solvant* (ou à température élevée) $V(r)$ se réduit aux répulsions dites de volume exclu, et on a $v \approx a^3$. Cela correspond au non-recouvrement de la chaîne (marche aléatoire auto-évitante) qui occupe donc un volume plus important : $\nu \approx 3/5$.

En *mauvais solvant* (ou à basse température) l'interaction effective entre les monomères est attractive et la chaîne s'effondre sur elle-même. On doit donc prendre en compte le troisième coefficient du viriel car les interactions à trois monomères ne sont plus négligeables. La chaîne forme un globule dense et homogène : $\nu = 1/3$.

Il est possible pour un solvant de qualité intermédiaire, dit *solvant "theta"*, que la répulsion stérique et l'attraction effective entre monomères se compensent. On a alors $v = 0$ et le polymère se comporte comme une chaîne idéale.

La qualité d'un solvant pour un polymère dépend assez fortement de la température. Il est donc possible, pour un solvant et un polymère donnés, de passer continûment d'une situation de bon solvant à une situation de mauvais solvant en changeant la température.

Minimisation de l'énergie libre

Une approche thermodynamique du problème de l'extension spatiale d'un polymère consiste à estimer et à minimiser l'énergie libre de la chaîne.³ Cette méthode ne permet pas de décrire la situation en détail mais elle a le mérite d'être assez générale pour que nous puissions l'appliquer aux différents cas que nous décrirons par la suite, comme les brosses de polymères ou les polyélectrolytes.

Estimons l'énergie libre d'une chaîne flexible en bon solvant en suivant le raisonnement de Flory^{3,4} pour estimer les contributions de l'énergie d'interaction et de l'entropie.

L'énergie d'interaction est évaluée en comptant le nombre d'interactions de paires de monomères dans le volume R^3 et en assignant une énergie proportionnelle à v à chacune de ces

interactions. Cela donne un terme en $kTvN^2/R^3$, qui devient kTa^3N^2/R^3 en considérant que $v \approx a^3$. Ce terme tend à gonfler la chaîne.

L'entropie est estimée en comptant le nombre de conformations différentes de la chaîne pour une valeur de R donnée. Sa contribution à l'énergie libre est en kTR^2/Na^2 et tend donc à confiner la chaîne. La dépendance en R^2 de ce terme lui vaut souvent le nom d'“énergie élastique”, et le polymère se comporte comme un “ressort entropique” de raideur proportionnelle à T : c'est l'élasticité du caoutchouc.

Pour une chaîne neutre en bon solvant, l'énergie libre peut donc s'écrire à une constante F_0 près :

$$F = F_0 + kTa^3 \frac{N^2}{R^3} + kT \frac{R^2}{Na^2} . \quad (1.6)$$

La valeur de R qui minimise cette énergie libre est appelée *rayon de Flory* :

$$R \propto N^{3/5}a . \quad (1.7)$$

Il est intéressant de noter que ce résultat de $\nu = 3/5$ est en accord remarquable avec ceux obtenus numériquement pour des marches aléatoires auto-évitant alors que les approximations effectuées conduisent à largement surestimer à la fois l'énergie de répulsion et l'entropie de la chaîne. Mais la première tend à gonfler la chaîne, la seconde tend à la confiner, et ces deux erreurs se compensent.²

1.1.2 Les brosses planes

Formation des brosses

Un polymère en présence d'une interface peut s'adsorber s'il existe une interaction attractive suffisante entre ses monomères et la surface. Certains maillons de la chaîne sont alors au contact de l'interface tandis que les autres forment des boucles et des brins qui s'étendent dans la solution. Du point de vue des applications, l'adsorption de polymères est utile pour protéger une interface ou pour stabiliser une suspension colloïdale. Cependant, il est plus efficace que les polymères soient attachés à la surface par une de leurs extrémités seulement, formant ainsi une brosse de polymères.⁵

On peut obtenir une telle situation en utilisant des polymères dont une extrémité comporte un groupe fonctionnel permettant de le greffer (par une liaison chimique ou par adsorption) sur un substrat solide alors que le reste de la chaîne n'est pas attiré par l'interface. Afin d'obtenir des brosses plus denses on peut synthétiser les polymères directement attachés au substrat. On peut également former des brosses sur des interfaces “libres”, c'est-à-dire à l'interface entre deux liquides ou entre un gaz et un liquide, en utilisant pour cela des copolymères amphiphiles dont chaque bloc est soluble dans l'un ou l'autre des liquides. Ces interfaces liquides présentent l'avantage de permettre de mesurer la tension de surface et donc de connaître la pression surfacique exercée par les chaînes. De plus, en utilisant une cuve de Langmuir on peut faire varier continûment la densité d'une même brosse, ce qui permet une étude plus complète de la situation.

Description des brosses

Considérons une assemblée de polymères neutres (comportant chacun N maillons de longueur a) adsorbés ou greffés à leur extrémité sur une interface plane et immergés en bon solvant. On néglige toute interaction entre les monomères et la surface.

On note D la distance entre deux points d'ancrage des polymères. Si D est plus grand que le rayon de Flory, les polymères se comportent indépendamment les uns des autres et occupent chacun une demi-sphère ayant le rayon de Flory. Si D est plus petit que le rayon de Flory il y a recouvrement des chaînes qui occupent alors une région d'épaisseur L (supérieure au rayon de Flory) appelée *brosse*. Cela est illustré sur la figure 1.1.

Par des arguments de lois d'échelles, S. Alexander⁶ et P. G. de Gennes⁷ suggèrent de voir chaque chaîne comme une succession de *blobs* de taille D contenant chacun g_D monomères. Au sein d'un blob la chaîne a une conformation semblable à celle d'une chaîne isolée : $g_D^{3/5} \propto D/a$. Les blobs se comportent comme des sphères dures qui remplissent le volume occupé par la brosse en un empilement compact (cf. figure 1.1).

Cela donne à la brosse une épaisseur

$$L \propto Na\sigma^{1/3}, \quad (1.8)$$

où $\sigma = a^2/D^2$ est le taux de greffage de la brosse.

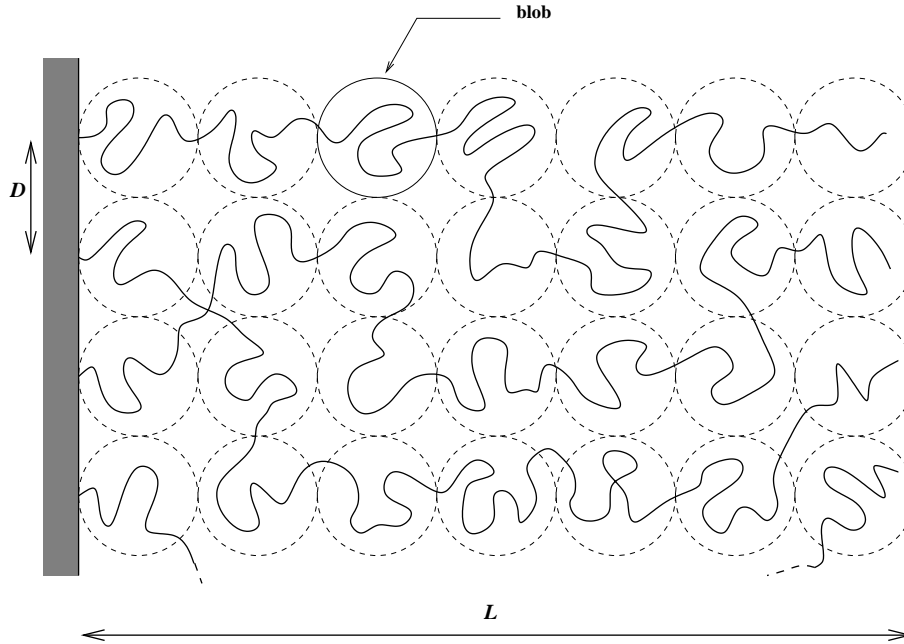


FIG. 1.1 – Brosse de polymères neutre greffés sur une interface plane : description d’Alexander et de Gennes. Chaque chaîne est vue comme une série de blobs qui se comportent comme des sphères dures et au sein desquels son comportement est celui d’une chaîne isolée.

On peut retrouver simplement ce résultat par une approche thermodynamique de champ moyen “à la Flory” (cf. équation (1.6)). Pour une chaîne de la brosse le terme de

volume exclu s'écrit kTN^2a^3/LD^2 et la contribution de l'entropie est kTL^2/Na^2 . Ainsi l'énergie libre

$$F = F_0 + kT \frac{N^2a^3}{LD^2} + kT \frac{L^2}{Na^2} \quad (1.9)$$

est minimisée pour $L \propto Na\sigma^{1/3}$, en accord avec l'équation (1.8).

Le résultat remarquable de cette étude est que les chaînes sont très étirées, et le sont d'autant plus que le taux de greffage est élevé. La loi d'échelle de l'étirement donnée par l'équation (1.8) a été vérifiée expérimentalement⁸ et par des simulations numériques.⁹ En revanche cette approche en loi d'échelle ne permet pas de décrire précisément les conformations des chaînes dans la brosse. En effet elle suppose que toutes les chaînes sont étirées de la même manière et cela aboutit à un profil de densité constante, à l'exception d'une zone de déplétion près de la surface de greffage.⁷ Expérimentalement¹⁰ et numériquement⁹ il semble que cela soit le cas pour une situation de mauvais solvant, alors qu'en bon solvant le profil de densité de la brosse semble inhomogène, variant régulièrement avec la distance à la surface de greffage.

Par des calculs de "champ auto-cohérent" il a été montré que le profil de densité d'une brosse plane en bon solvant est parabolique pour des chaînes longues et des taux de greffages élevés.^{11,12} Contrairement à l'image donnée par Alexander et de Gennes les extrémités libres des polymères se répartissent dans tout le volume de la brosse.

Il est difficile de déterminer expérimentalement la forme exacte du profil de densité de la brosse, mais les mesures effectuées à ce jour semblent compatibles avec cette description parabolique,¹³ qui peut servir de point de référence pour élargir l'étude à d'autres situations.¹⁴ Cependant, des calculs effectués pour des chaînes plus courtes et des taux de greffages plus faibles montrent des écarts significatifs au profil parabolique.¹⁵

1.1.3 Brosse sphérique

Intéressons nous maintenant au cas où les polymères sont greffés sur une surface convexe. C'est notamment le cas lorsque l'on greffe des polymères sur une sphère, formant ainsi une brosse sphérique. Le cas analogue d'un polymère en étoile, comportant p branches de N maillons liées en un point pris comme origine, a été étudié par Daoud et Cotton.¹⁶ Par analogie avec le modèle d'Alexander et de Gennes pour les brosses planes, les chaînes sont vues comme des successions de blobs et sont nettement étendues. Cependant la géométrie sphérique rend les blobs de taille variable et la densité en monomères n'est pas constante, comme cela est illustré sur la figure 1.2.

On peut distinguer trois régions. Près du centre de l'étoile les monomères sont très concentrés et forment un coeur homogène semblable à un fondu de polymères. Viennent ensuite une région dite "brosse dense", où la concentration en monomères est $\Phi(r) \propto p^{1/2}r^{-1}$, puis une région dite "brosse gonflée", où $\Phi(r) \propto p^{2/3}r^{-4/3}$.

Ce modèle donne, pour de longues chaînes, des étoiles de taille $R_S \propto p^{1/5}N^{3/5}a$ (les chaînes ne sont donc pas beaucoup plus étendues que si elles étaient isolées). Là encore, on peut retrouver ce résultat par une simple estimation de l'énergie libre, "à la Flory" : la

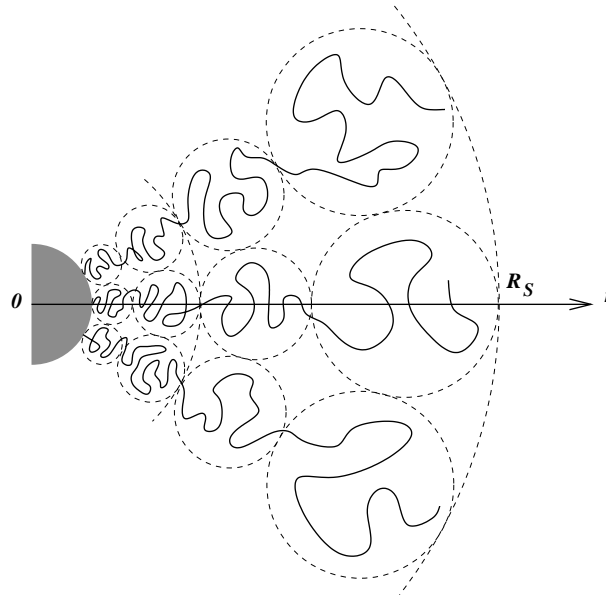


FIG. 1.2 – Modèle de Daoud-Cotton pour une brosse sphérique de polymères. Les blobs sont de plus en plus gros au fur et à mesure que l'on s'éloigne du centre.

distance entre les extrémités de chaque chaîne est environ R_S et on a pN maillons dans la sphère de rayon R_S , ce qui donne un terme en $a^3 N^2 p^2 / R_S^3$ pour les interactions de volume exclu et un terme en $p R_S^2 / N a^2$ pour la contribution de l'entropie. La minimisation de l'énergie libre ainsi obtenue donne bien $R_S \propto p^{1/5} N^{3/5} a$.

Cette variation de R_S en $p^{1/5}$ et la variation du profil de densité en $r^{-4/3}$ ont été vérifiées expérimentalement,¹⁷ en bon accord avec ce modèle. La région où le profil est en r^{-1} n'a encore jamais été observée.

Brosse concave

Considérons maintenant le cas où les polymères sont greffés sur une surface sphérique concave. Il s'agit d'une situation symétrique de celle décrite dans le paragraphe précédent, et le plus simple serait de lui appliquer le même raisonnement en loi d'échelle et de voir la brosse concave comme une brosse de Daoud-Cotton "inversée". Cela signifierait que la brosse forme les plus grands blobs près de la surface de greffage, et que leur taille diminue au fur et à mesure que l'on s'approche du centre de courbure. On aurait alors une concentration en monomère et un étirement local des chaînes qui augmenteraient à mesure que l'on s'éloigne de la surface. Un tel profil de concentration est instable, comme nous allons le montrer avec des arguments physiques simples.¹⁸

Comme on a pu le voir en écrivant l'énergie libre d'un polymère pour différentes situations (cf. équations (1.6) et (1.9)), la configuration adoptée résulte de l'équilibre entre l'élasticité (d'origine entropique) de la chaîne, qui se comporte comme un ressort, et les interactions entre monomères. En bon solvant les interactions monomère-monomères sont

répulsives et tendent à gonfler la chaîne, alors que l'élasticité entropique tend à rapprocher ses extrémités. Dans une configuration de Daoud-Cotton "inversée" le gradient de concentration en monomères (que l'on peut aussi voir comme un gradient de pression osmotique) serait orienté vers l'intérieur de la sphère et aurait le même effet que l'entropie : rapprocher les monomères de la surface de greffage. Ainsi un tel profil où la concentration serait plus importante dans la sphère que près de la surface n'est pas stable, et une autre approche du problème est nécessaire.

Les brosses concaves ont été modélisées et étudiées de façon assez complète par des méthodes de champ auto-cohérent, permettant une description précise de la conformation des chaînes en fonction de la courbure de la surface.¹⁸ Les profils obtenus sont paraboliques, le maximum de concentration se trouvant au niveau de la surface de greffage. Lorsque la concentration au centre de la sphère est importante (forte courbure, fort taux de greffage et/ou longues chaînes) le profil est quasiment constant. A notre connaissance il n'existe pas de mesures expérimentales de profils de brosses concaves à ce jour.

1.2 Les polyélectrolytes

Les polyélectrolytes sont des polymères qui s'ionisent dans l'eau ou dans un solvant polaire. Ce sont donc des poly-ions accompagnés d'un grand nombre de contre-ions qui assurent la neutralité électrique globale du système.

D'un point de vue pratique, les polyélectrolytes présentent de nombreux intérêts. Le fait qu'il s'agisse de molécules solubles dans l'eau simplifie beaucoup de problèmes industriels. Lors de l'utilisation de polyélectrolytes pour stabiliser une suspension colloïdale, les répulsions électrostatiques s'ajoutent aux répulsions stériques pour empêcher la floculation. Enfin la conformation adoptée étant sensible à la force ionique de la solution, on peut jouer sur la salinité pour modifier le comportement des polyélectrolytes.

Fondamentalement, par rapport à des polymères neutres, la situation est compliquée par la présence des interactions électrostatiques qui se font sentir sur de longues distances, et par le grand nombre de degrés de liberté supplémentaires apportés par les contre-ions. Il est en effet nécessaire de prendre précisément en compte les contre-ions afin de décrire correctement la situation. Par ce fait, des approches en loi d'échelles comme celles utilisées pour décrire les conformations adoptées par des polymères neutres peuvent conduire à un certain nombre d'erreurs.¹⁹

Nous commencerons néanmoins par étudier le cas d'un polyélectrolyte sans ses contre-ions, puis nous verrons comment ceux-ci interviennent, notamment dans les cas de brosses de polyélectrolytes.

1.2.1 Une chaîne chargée seule en solution

Une fraction f des monomères est ionisée et des contre-ions de charge opposée sont libérés en solution. On commence par faire abstraction de ces contre-ions, et on considère le polyélectrolyte seul dans l'eau, que l'on assimile à un milieu diélectrique de constante ϵ .

L'énergie électrostatique de la chaîne s'écrit donc :

$$E_{elec} = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon r_{ij}}, \quad (1.10)$$

où $z_i e$ est la charge électrostatique portée par le $i^{\text{ème}}$ monomère et r_{ij} la distance entre les $i^{\text{ème}}$ et $j^{\text{ème}}$ monomères. On supposera les charges monovalentes : $z_i = 0$ ou 1 , et la charge moyenne portée par un monomère est égale à f . Dans les calculs concernant la chaîne chargée on pourra donc remplacer formellement les z_i par f , en supposant que les charges sont uniformément réparties.

On introduit la longueur de Bjerrum, qui correspond à la distance en deçà de laquelle l'énergie d'interaction électrostatique entre deux charges élémentaire est supérieure à l'énergie d'agitation thermique :

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon kT}. \quad (1.11)$$

En considérant le polyélectrolyte uniformément chargé, on a $z_i = f$ pour chaque monomère. On peut donc écrire l'énergie électrostatique de la chaîne comme :

$$E_{elec} = E_0 + \frac{kT}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{l_B f^2}{r_{ij}} \quad (1.12)$$

$$\approx E_0 + kT \frac{l_B f^2 N^2}{R}. \quad (1.13)$$

En supposant que l'électrostatique est la contribution dominante à l'étirement de la chaîne, son énergie libre s'écrit

$$F \approx F_0 + kT \left(\frac{R^2}{Na^2} + \frac{l_B f^2 N^2}{R} \right), \quad (1.14)$$

ce qui donne

$$R = Na \left(\frac{l_B f^2}{2a} \right)^{1/3} \quad (1.15)$$

et la chaîne est nettement étirée ($\nu = 1$).

Mais comme on peut le voir sur l'équation (1.13), l'énergie électrostatique n'est prépondérante que pour des valeurs de N suffisamment élevées. Si on regarde une petite portion du polyélectrolyte, son faible nombre de maillon fait que l'électrostatique n'est pas la contribution dominante à son étirement, et son comportement est localement plus proche de celui d'une chaîne neutre. Ainsi la chaîne est étirée à grande échelle par les répulsions électrostatiques mais à petite échelle cet étirement n'est pas perceptible. On caractérise l'échelle où s'effectue ce changement de comportement par la notion de *blob électrostatique*²⁰ : il s'agit d'une sous-partie de la chaîne, comportant g maillons et ayant

une extension spatiale ξ_e , pour laquelle $E_{elec} \sim kT$. Cela donne :

$$\frac{l_B(fg)^2}{\xi_e} = 1. \quad (1.16)$$

On peut alors voir la chaîne polyélectrolyte comme une série de blobs électrostatiques qui s'alignent sous l'effet des répulsions électrostatiques mais au sein desquels le polyélectrolyte se comporte comme une chaîne neutre (figure 1.3).

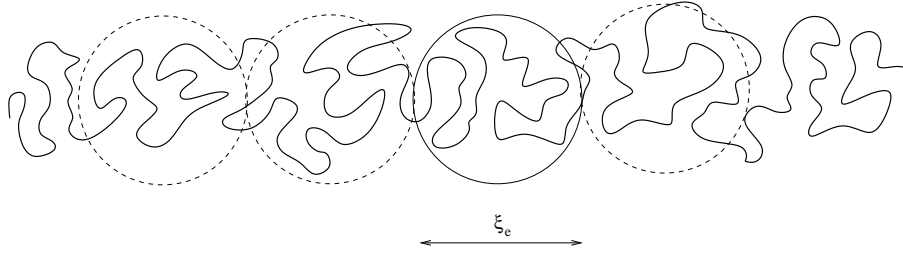


FIG. 1.3 – Le polyélectrolyte seul en solution peut être vu comme une succession de blobs électrostatiques au sein desquels la chaîne se comporte comme un polymère neutre.

1.2.2 Les contre-ions

Nous avons jusqu'ici fait abstraction des contre-ions. Ceux-ci ont principalement pour effet d'écranter les interactions électrostatiques, dont la portée est donc réduite. Leur répartition dans l'espace est décrite en champ moyen par l'équation de Poisson-Boltzmann, qui est présentée un peu plus loin (équation (1.21)). La théorie de Debye-Hückel²¹ repose sur une linéarisation de cette équation et prévoit que dans une solution d'électrolytes de faible concentration l'énergie d'interaction électrostatique entre deux charges élémentaires peut s'écrire

$$E_{int}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon r} e^{-\kappa r}, \quad (1.17)$$

où r est la distance entre les deux charges élémentaires, et κ^{-1} est la *longueur de Debye* :

$$\kappa^{-1} = (8\pi l_B I)^{-1/2}, \quad (1.18)$$

I étant la force ionique de la solution : $I = \sum n_i z_i^2$, où n_i est la concentration en ions de valence z_i . Si les ions sont monovalents, $z_i = 1$ et la force ionique est proportionnelle à leur concentration. Ainsi à $25^\circ C$ κ^{-1} est de l'ordre de $1 \mu m$ dans l'eau pure, $10 nm$ pour une solution de NaCl à $10^{-3} mol \cdot l^{-1}$, $1 nm$ pour une solution à $10^{-1} mol \cdot l^{-1}$, et 3 \AA pour une solution à $1 mol \cdot l^{-1}$.

L'effet de cet écrantage sur la conformation d'un polyélectrolyte peut être décrit assez simplement : la répulsion électrostatique étant de portée finie les blobs électrostatiques ne sont plus alignés au-delà d'une certaine distance. Cet effet est important quand la concentration des contre-ions est élevée, ce qui est notamment le cas des solutions semi-diluées

de polyélectrolytes ou quand on ajoute du sel en solution. On peut définir une longueur de persistance électrostatique, sur laquelle l'alignement des blobs et la rigidification de la chaîne qui s'en suit sont significatifs. Cependant la manière dont cette longueur de persistance dépend de la longueur de Debye est assez complexe^{22,23} et la question de la rigidité ou flexibilité de la chaîne aux différentes échelles reste ouverte.

La théorie de Debye-Hückel repose sur le fait que l'énergie d'interaction électrostatique des ions est faible devant kT . Pour des ions mobiles en présence d'un polyélectrolyte, cela est valable loin de la chaîne mais pose problème pour les ions qui en sont proches. Ainsi, bien que la notion d'écrantage de l'interaction électrostatique reste globalement valable, la théorie de Debye-Hückel ne permet pas à elle seule de décrire le comportement des contre-ions.

La condensation de Manning

Oosawa²⁴ et Manning²⁵ ont développé une approche qui consiste à diviser l'espace en différentes régions, selon leur proximité à la chaîne chargée, et à déterminer comment les contre-ions se répartissent entre ces différentes régions. Cherchant à construire une théorie qui serait l'équivalent d'une théorie de Debye-Hückel pour des polyélectrolytes, Manning se place dans le cas limite d'un seul polyélectrolyte assimilé à un bâton infiniment long et développe un modèle à deux états : les ions proches de la chaîne ont une énergie d'interaction électrostatique plus grande que leur entropie de mélange et sont *condensés* tandis que les autres sont libres. Les ions condensés neutralisent des sites chargés et conduisent à une renormalisation de la charge du polyélectrolyte, de sorte que la distance entre deux sites effectivement chargés soit au moins égale à l_B (cf. figure 1.4).

Ainsi le taux de charge effectif f_{eff} est au plus égal à $f_{\text{Manning}} = a/l_B$: si $f < f_{\text{Manning}}$ la condensation n'intervient pas ($f_{\text{eff}} = f$), alors que si $f > f_{\text{Manning}}$ la condensation donne $f_{\text{eff}} = f_{\text{Manning}}$. Ce comportement est illustré graphiquement sur la figure 1.5.

Dans l'eau à température ambiante $l_B \approx 7 \text{ \AA}$. Une valeur typique de longueur de maillon pour le polyélectrolyte est $a \approx 2.5 \text{ \AA}$. Cela donne un taux de charge effectif maximal $f_{\text{Manning}} \approx 0.35$. Ainsi, pour une chaîne totalement chargée ($f = 1$) environ les deux tiers des contre-ions sont condensés et réduisent d'autant sa charge électrostatique. Cette situation est illustrée schématiquement par la figure 1.4.

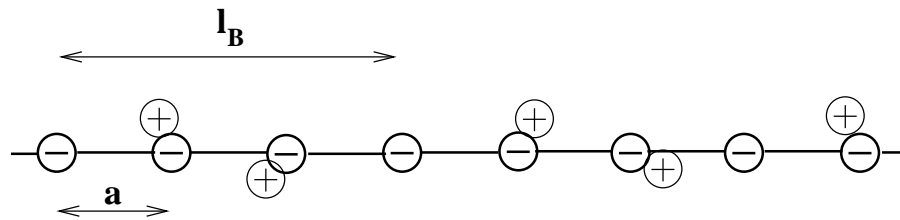


FIG. 1.4 – Condensation de Manning pour un polyélectrolyte typique complètement chargé : la longueur de Bjerrum vaut environ trois fois la taille d'un maillon.

Cette approche a le mérite d'être simple mais comporte un certain nombre de simplifications et d'approximations qui ont valu à la condensation de Manning d'être abondamment ré-examinée. Tout d'abord, cette description à deux états ne prend pas en compte la distribution continue des contre-ions libres dans l'espace autour du polyélectrolyte. Ensuite, le cas décrit est celui d'un bâton chargé infiniment long et isolé (cas limite à concentration nulle) donc assez différent de ce que l'on a réellement. Ces lacunes théoriques ont pu être comblées, comme nous le voyons ci-après.

Distribution spatiale des contre-ions

Cherchons à décrire plus précisément la répartition des contre-ions autour d'un objet chargé.²⁶ Soit $\psi(\vec{r})$ le potentiel électrostatique, et $c_{ion}(\vec{r})$ la concentration en ions (de valence z) en un point quelconque de l'espace repéré par \vec{r} . Le potentiel obéit à l'équation de Poisson

$$\epsilon \Delta \psi(\vec{r}) = z e c_{ion}(\vec{r}) , \quad (1.19)$$

et les ions suivent une distribution de Boltzmann

$$c_{ion}(\vec{r}) = c_0 e^{-ze\psi(\vec{r})/kT} , \quad (1.20)$$

ce qui donne l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$\Delta \psi = \frac{ze c_0}{4\pi\epsilon} e^{-ze\psi/kT} . \quad (1.21)$$

Cette équation permet en principe de déterminer le potentiel électrostatique et la répartition des contre-ions pour des conditions aux limites données, mais elle ne peut être résolue pour des cas généraux et complexes, comme par exemple une distribution isotrope de bâtons chargés. On peut la résoudre analytiquement pour un bâton chargé de longueur infinie, contenu dans une cellule à symétrie cylindrique à laquelle on limite le problème et on peut ainsi déterminer le profil de concentration des contre-ions autour d'un polyélectrolyte rigide, infiniment long et isolé.²⁷

Cette solution de l'équation de Poisson-Boltzmann est en bon accord avec les distributions de contre-ions mesurées expérimentalement autour de micelles cylindriques²⁸ et autour de fragments d'ADN.²⁹ De même, la pression osmotique des contre-ions peut être calculée en assez bon accord avec l'expérience, mais ce modèle conduit à une surestimation du coefficient osmotique³⁰ et montre ainsi ses limites. En effet, en tant qu'approche de champ moyen l'équation de Poisson-Boltzmann néglige certains phénomènes comme les corrélations de position entre contre-ions (que nous abordons un peu plus loin). Par ailleurs, une compréhension plus fine nécessiterait d'aller au-delà de la description en cellules cylindriques et de décrire correctement la situation à un niveau moléculaire, l'eau étant traitée ici comme un milieu continu et les ions comme des points.

Retour sur la condensation

Cette résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann en symétrie cylindrique fournit cependant une expression de la distribution des contre-ions qui est assez satisfaisante, et

la condensation de Manning a ainsi pu être revue et confirmée quantitativement dans ce cadre plus complet.³¹ Cela a notamment permis une nouvelle interprétation de la condensation : il s'agit de la fraction des contre-ions qui restent à distance finie du polyélectrolyte alors que l'on augmente le volume du système à l'infini.

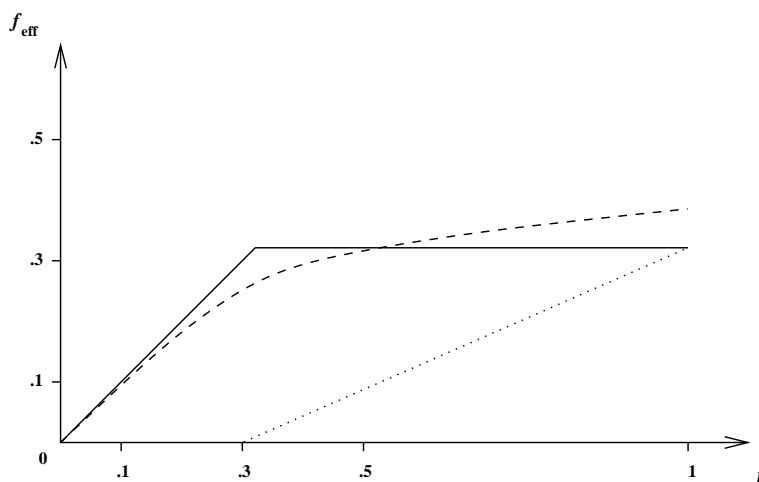


FIG. 1.5 – Taux de charge effectif f_{eff} en fonction du taux de charge f . *En trait plein* : condensation de Manning dans l'eau à température ambiante. *Tirets* : allure typique pour un polyélectrolyte à taille et concentration finies (d'après R. Nyquist et al³²). *Pointillés* : résultat expérimental pour une solution de poly(styrène sulfonate) (d'après O. Théodoly³³).

Dans la théorie de Manning, il est nécessaire que le polyélectrolyte soit de longueur infinie pour qu'il y ait condensation à concentration nulle. Il semblait donc essentiel d'étudier la condensation à taille et à concentration finies. Cela a été fait récemment en élargissant la théorie afin de décrire la condensation des contre-ions pour une solution isotrope de polyélectrolytes de taille finie.³² Il en résulte que la description faite par Manning donne une vision assez schématique de ce qui se passe à taille et concentration finie : la condensation se fait de façon plus régulière en fonction du taux de charge. Les effets de la rigidité de la chaîne et de la qualité du solvant ont également été étudiés.

Des mesures expérimentales de la pression osmotique dans des solutions de polyélectrolytes³³ ont montré que la condensation correspondait au comportement décrit par Manning pour du poly(acrylamide-co-2-acryloamido 2-méthyl propane sulfonate) mais s'en écartait sensiblement pour du poly(styrène sulfonate).

Ces différents résultats sont illustrés graphiquement sur la figure 1.5.

Attraction entre polyélectrolytes

Théoriquement, avec une description basée sur l'équation de Poisson-Boltzmann, l'interaction entre deux bâtons de charges semblables est toujours répulsive. Pourtant une interaction attractive semble se produire lors de la condensation de molécules d'ADN en présence d'ions multivalents,³⁴ et a été observée expérimentalement entre deux surfaces de mica chargées dans une solution de CaCl_2 .³⁵

Pour expliquer cette attraction, on pourrait avancer que lorsque deux polyélectrolytes sont assez proches le partage de leurs contre-ions condensés est entropiquement favorable et peut théoriquement donner lieu à une force attractive entre les deux chaînes,³⁶ de manière analogue à la liaison covalente entre deux atomes qui partagent leurs électrons de valence. Cette hypothèse est intéressante car elle donne une idée des conséquences que peut avoir la condensation des contre-ions. Cependant, il semble que ce soient plutôt les corrélations entre les contre-ions qui expliquent l'attraction, comme en témoigne le très bon accord de simulations numériques avec les résultats expérimentaux pour les surfaces de mica chargées.³⁵ Pour prendre en compte cet effet, il est nécessaire d'aller au-delà de l'équation de Poisson-Boltzmann et d'incorporer les fluctuations de concentration des contre-ions dans le modèle.^{37,38} Par ailleurs, il a été montré numériquement que les corrélations de position entre les contre-ions condensés sur deux polyélectrolytes peuvent donner lieu à une interaction attractive si les contre-ions sont multivalents.³⁹ Des modèles simples ont été développés dans ce sens⁴⁰ et montrent que cette attraction se produit au-dessus d'un taux de charge seuil des chaînes.

Comme pour la condensation et la distribution des contre-ions discutées précédemment les modèles utilisés présentent d'importantes approximations de la réalité, et la question d'une possible attraction en présence d'ions monovalents reste ouverte. Ces études établissent cependant un résultat important et non trivial : la possibilité d'une attraction d'origine électrostatique entre deux macro-ions de charges semblables, induite par leurs contre-ions.

1.2.3 Les brosses planes de polyélectrolytes

On peut former des brosses de polyélectrolytes de façon analogue aux brosses neutres. Les contre-ions se répartissent dans la brosse et dans le reste de la solution, et jouent un rôle clé dans la détermination des configurations adoptées par les chaînes. Des ions se trouvant en solution loin de la brosse voient celle-ci comme un plan chargé, et nous commencerons donc par traiter ce cas limite avant de passer en revue les différents régimes à considérer pour la brosse chargée, tels que l'on peut les décrire par des lois d'échelles. Nous discuterons ensuite des profils de densité que l'on peut calculer pour ces différents régimes, puis confronterons brièvement ces divers résultats théoriques aux observations expérimentales.

Ions au voisinage d'un plan chargé

Considérons un plan chargé de densité surfacique de charge Σ , et la population de contre-ions résultant de l'ionisation de ce plan. L'équation de Poisson-Boltzmann (1.21) est vérifiée par le potentiel électrostatique⁴¹

$$\psi(x) = \psi_0 \ln(x + \lambda) , \quad (1.22)$$

où x est la distance au plan, et λ la *longueur de Gouy-Chapman* :

$$\lambda = \frac{1}{2\pi l_B \Sigma} . \quad (1.23)$$

La distribution des contre-ions correspondante est

$$c(x) = \frac{c_0}{(x + \lambda)^2} , \quad (1.24)$$

et on peut calculer que la moitié des contre-ions se trouvent à une distance inférieure à λ du plan chargé. Ainsi la longueur de Gouy-Chapman apparaît comme la longueur caractérisant l'extension de la distribution des contre-ions.

Brosse en régime de Pincus

On considère maintenant une brosse plane de polyélectrolytes. Nous noterons σ le taux de greffage, N le nombre de maillons des chaînes, a la longueur des maillons, et f_{eff} le taux de charge effectif des chaînes (considérant que la renormalisation due à la condensation des contre-ions est connue et effectuée). Enfin, L désigne l'épaisseur de la brosse.

Le régime de Pincus correspond au cas où la population de contre-ions est significativement plus étendue que la brosse (voir figure 1.6). Vue de loin la brosse correspond à un plan chargé de densité surfacique de charge $\Sigma = \sigma N f_{\text{eff}}$ et la longueur de Gouy-Chapman associée s'écrit $\lambda = (2\pi l_B \sigma N f_{\text{eff}})^{-1}$. Ce régime correspond donc au cas où $L \ll \lambda$, donc aux brosses peu denses, courtes, et/ou faiblement chargées.

Dans sa description initiale de ce régime, Pincus considère que la brosse est gonflée par la pression osmotique des contre-ions qui s'y trouvent.⁴¹ En supposant que c'est le cas d'une fraction L/λ de la population totale de contre-ions, sa contribution à l'énergie libre s'écrit

$$\Delta E_{\text{Pincus}} \propto -kT \frac{N f_{\text{eff}}}{\lambda} L . \quad (1.25)$$

Comme pour une brosse neutre, l'énergie élastique est en $kT L^2 / Na^2$. Cela donne :

$$L \propto \sigma l_B f_{\text{eff}}^2 N^3 . \quad (1.26)$$

L'épaisseur de la brosse dépend donc fortement du taux de greffage et du taux de charge, et très fortement de la masse des chaînes.

Ce régime n'a jamais été observé expérimentalement. Cela vient probablement du fait que λ est pratiquement toujours très faible, de l'ordre de quelques Angströms tout au plus.

Cette description n'est cependant pas complètement satisfaisante. La brosse n'étant pas globalement neutre, on ne comprend notamment pas bien pourquoi ce serait la pression osmotique des contre-ions qui contribuerait de manière dominante à l'étirement des chaînes. Il a par la suite été donné de ce régime une image plus précise en décrivant le rôle des interactions électrostatiques de façon plus complète, grâce à l'équation de Poisson-Boltzmann,⁴² ou par un modèle en boîtes.⁴³

Cette dernière approche permet de donner une image assez simple de la situation. On considère que les contre-ions occupent le volume d'une boîte dont l'épaisseur est déterminée par l'équilibre entre leur entropie de translation et l'attraction électrostatique exercée par la brosse chargée. On trouve ainsi une épaisseur proportionnelle à λ . L'épaisseur de la brosse résulte de l'équilibre entre cette attraction électrostatique et l'élasticité des chaînes. On retrouve la même loi d'échelle qu'avec la description précédente (équation (1.26)) mais l'explication n'est pas la même : la brosse est gonflée par l'attraction électrostatique qu'exercent les contre-ions qui se trouvent en solution.

Brosse en régime osmotique

Si au contraire les contre-ions sont tous confinés dans la brosse (voir figure 1.6), la situation est très différente.⁴¹ Cela correspond au cas où la longueur de Debye associée aux contre-ions dans la brosse est beaucoup plus faible que la taille de la brosse. Ce régime correspond aux brosses denses, épaisses, et/ou fortement chargées. Les interactions électrostatiques confinent les contre-ions dans la brosse qui est considérée comme localement neutre. La brosse est gonflée par la pression osmotique des contre-ions, ce qui lui vaut le nom de “brosse osmotique”. La concentration des contre-ions dans la brosse est alors $\sigma N f_{\text{eff}} / La^2$ et l'énergie associée s'écrit

$$\Delta E_{osmo} \propto -kTN f_{\text{eff}} \ln(L). \quad (1.27)$$

L'énergie libre est minimisée pour une épaisseur

$$L \propto N f_{\text{eff}}^{1/2} a, \quad (1.28)$$

indépendante du taux de greffage, donc de la densité de la brosse, ce qui est une propriété remarquable de ce régime. On note également que l'épaisseur de la brosse en régime osmotique ne dépend pas de l_B . Cela vient du fait que les interactions électrostatiques ont pour seul effet de confiner les contre-ions dans la brosse et n'interviennent pas directement dans le calcul de l'énergie libre.

Brosse en régime quasi-neutre

Si la brosse est telle que les interactions non-électrostatiques entre monomères sont dominantes, la brosse de polyélectrolytes se comporte alors comme une brosse neutre, et on retrouve la loi d'échelle du modèle de Alexander et de Gennes. C'est le cas pour des brosses très peu chargées et/ou très denses.

Brosse en régime “effondré”

Pour les brosses qui sont au contraire très chargées et/ou très denses, les corrélations entre les charges mobiles doivent être prises en compte.⁴⁴ Elles induisent des forces attractives qui peuvent causer l'effondrement de la brosse et on parle alors de brosse en régime

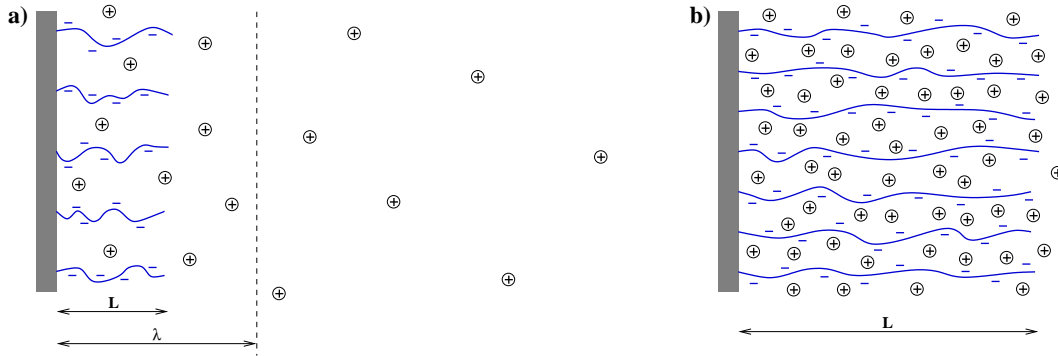


FIG. 1.6 – Les deux principaux régimes pour une brosse plane de polyélectrolytes. a) Régime de Pincus : la plupart des contre-ions sont hors de la brosse. b) Régime osmotique : les contre-ions sont confinés dans la brosse.

“effondré”. Son épaisseur est

$$L \propto N\sigma \frac{a^4 (1 + f_{\text{eff}})^4}{l_B^3 f_{\text{eff}}^3} . \quad (1.29)$$

Ce régime n’a encore jamais été observé expérimentalement.

Nous présentons sur la figure 1.7 un diagramme positionnant les principaux régimes que nous avons décrits.

Il existe encore d’autres régimes, notamment pour les brosses très peu denses pour lesquelles il peut théoriquement y avoir étirement et même orientation des chaînes sans qu’il y ait recouvrement.⁴⁵ Cette richesse de régimes à faible densité provient de la longue portée des interactions électrostatiques et n’existe pas pour des chaînes neutres.

Ajout de sel

Considérons une brosse osmotique à laquelle on ajoute des ions en salant la solution aqueuse. On note c_s la concentration en sel, que l’on supposera monovalent.

Si c_s est inférieure à la concentration des contre-ions dans la brosse, celle-ci n’est pas affectée par le sel. C’est d’ailleurs là une des caractéristiques et un des attraits des brosses de polyélectrolytes : elles ne sont sensibles à la présence d’ions en solution qu’au-dessus d’une concentration seuil. Cela peut être très intéressant pour des applications où l’on utilise de telles brosses pour stabiliser des systèmes colloïdaux.

Au-dessus du seuil en concentration les ions en solution diminuent sensiblement la pression osmotique des ions dans la brosse, qui se contracte. Son épaisseur suit la loi d’échelle

$$L \propto Na\sigma^{1/3} f_{\text{eff}}^{2/3} c_s^{-1/3} , \quad (1.30)$$

où l’on reconnaît la dépendance en $\sigma^{1/3}$ caractéristique des brosses neutres de Alexander et de Gennes (équation (1.8)). On note également que $L \propto c_s^{-1/3}$, donc que la contraction

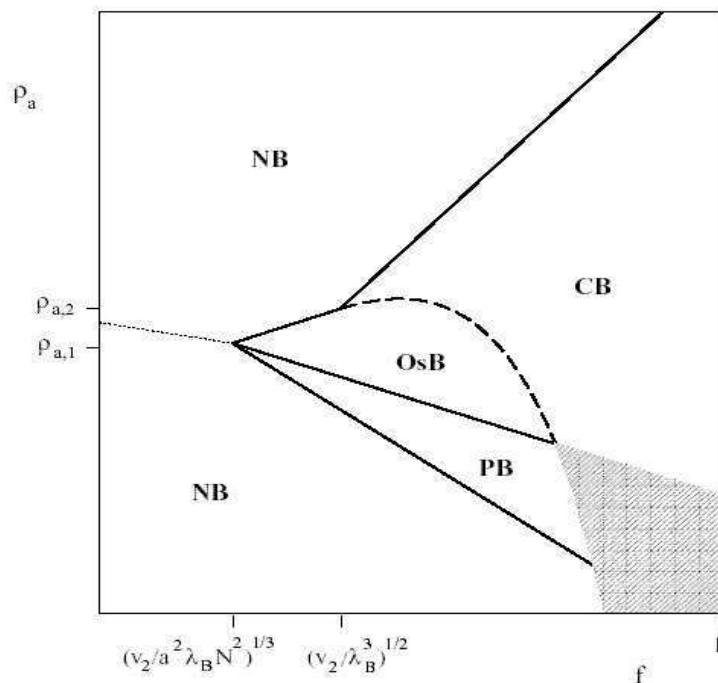


FIG. 1.7 – Diagramme d'états de brosse de polyélectrolytes, obtenu par des calculs en loi d'échelle par Csajka et al.⁴⁴ Les échelles sont logarithmiques. En abscisse : le taux de charge f des chaînes. En ordonnées : le taux de greffage (σ), noté ρ_a sur ce graphique. OsB correspond au régime osmotique, PB au régime de Pincus, NB au régime quasi-neutre, et CB au régime effondré. Dans la zone grisée le calcul en loi d'échelle ne peut être appliqué.

de la brosse se fait assez progressivement lorsque l'on augmente la concentration en sel.

Profils de densité

Les épaisseurs de la brosse dans ces différents régimes ont été calculées en supposant que les chaînes ont toutes la même conformation, et ne donnent donc aucune information sur la structure interne de la brosse. Des calculs de champ auto-cohérent développés par Zhulina et Borisov^{45–48} permettent de déterminer la structure de la brosse à travers son profil de densité, la distribution des contre-ions, et la distribution des extrémités des chaînes.

Profil en régime osmotique

Décrivons brièvement l'obtention du profil d'une brosse en régime osmotique en faisant l'hypothèse de l'électroneutralité locale et du fort étirement de la brosse.⁴⁶

On suppose que les monomères et les contre-ions sont contenus dans un volume d'épaisseur H , que l'on pourra finalement faire tendre vers l'infini. On note $\Phi(x)$ le profil de densité de la brosse, que l'on cherche à déterminer. Les extrémités libres des chaînes sont distribuées

dans toute la brosse et on note $g(x)$ leur fonction de distribution. Enfin, comme les chaînes ne sont pas uniformément étirées, le calcul de l'énergie libre fait aussi intervenir une fonction d'étirement local que l'on note $E(x, x')$, et qui donne l'étirement en x des chaînes dont l'extrémité libre se trouve en x' . Ces trois fonctions caractérisent la structure de la brosse et sont liées par la relation suivante :

$$\Phi(x) = a\sigma \int_x^H \frac{g(x')}{E(x, x')} dx' . \quad (1.31)$$

En supposant que les chaînes sont fortement étirées, l'énergie libre de la brosse peut s'écrire

$$\frac{\Delta F}{kT} = \frac{3}{2a^2} \int_0^H g(x') dx' \int_0^{x'} E(x, x') dx + \frac{1}{\sigma a} \int_0^H f[\Phi(x)] dx . \quad (1.32)$$

Le premier terme est la contribution de l'élasticité des chaînes, leur étirement local étant intégré sur l'ensemble de la brosse. Le second terme comprend les autres contributions à travers une fonctionnelle $f[\Phi(x)]$, $\Phi(x)$ étant le profil de concentration des monomères et des contre-ions en vertu de l'hypothèse d'électroneutralité locale. Elle s'écrit

$$f[\Phi(x)] = v\Phi^2(x) + w\Phi^3(x) - \frac{4\sqrt{\pi}}{3} \left(\frac{l_B f}{a} \right)^{3/2} \Phi^{3/2}(x) + f_{\text{eff}} \Phi(x) \ln[f_{\text{eff}} \Phi(x)] . \quad (1.33)$$

Les deux premiers termes rendent compte des interactions non-électrostatiques, v et w étant les deuxième et troisième coefficients du viriel (en considérant un viriel ne prenant en compte que les interactions non-électrostatiques). Ils sont négligés pour le régime que nous considérons.

Le troisième terme correspond aux corrélations électrostatiques entre les monomères chargés et les contre-ions, et le quatrième terme correspond à l'entropie de translation des contre-ions dans la brosse. Pour une brosse osmotique c'est ce dernier terme qui domine.

La minimisation de l'énergie libre permet de déterminer les fonctions $E(x, x')$ et $g(x)$, et donc de connaître le profil de densité de la brosse. On obtient

$$\Phi(x) = \Phi_0 e^{-x^2/h^2} , \quad (1.34)$$

avec

$$h = \sqrt{\frac{8}{3\pi^2}} N f_{\text{eff}}^{1/2} a . \quad (1.35)$$

Ainsi la brosse en régime osmotique a un profil de densité gaussien, dont la largeur a le comportement en loi d'échelle trouvé par Pincus (équation (1.28)).

Profil en présence de sel

Reprenons le calcul effectué pour la brosse en régime osmotique en considérant que l'eau contient du sel en quantité suffisante pour jouer sur la structure de la brosse.⁴⁶

Notons c_s la fraction volumique en sel (supposé monovalent) de la solution aqueuse. Le

sel apporte des contre-ions supplémentaires, que l'on supposera identiques aux contre-ions provenant de l'ionisation des polyélectrolytes, et des co-ions de même charge que les monomères ionisés. Leur répartition dans la brosse n'est pas uniforme, mais en faisant l'hypothèse de l'électroneutralité locale on suppose que les contre-ions et les co-ions apportés par le sel ont le même profil de concentration, que l'on note $\phi_s(x)$.

L'étirement des chaînes est toujours dominé par l'entropie de translation des ions dans la brosse et les autres termes sont négligés. La fonctionnelle s'écrit maintenant

$$f[\Phi(x), \phi_s(x)] = (f_{\text{eff}}\Phi(x) + \phi_s(x)) \ln(f_{\text{eff}}\Phi(x) + \phi_s(x)) + \phi_s(x) \ln \phi_s(x) , \quad (1.36)$$

le premier terme décrivant l'entropie des contre-ions et le second celle des co-ions.

La minimisation de l'énergie libre et l'uniformité du potentiel chimique du sel permettent décrire que

$$\Phi(x) = \frac{2c_s}{f_{\text{eff}}} \text{sh} \left(\frac{h_s^2 - x^2}{h^2} \right) , \quad (1.37)$$

où h est donné par l'équation (1.35) et h_s est la distance telle que $\Phi(h_s) = 0$ et $\phi_s(h_s) = c_s$.

Si la concentration en sel c_s est nettement plus élevée que la concentration des contre-ions dans la brosse osmotique (sans sel), la brosse est nettement contractée et on considère que h_s/h est petit, ce qui donne le régime asymptotique

$$\Phi(x) \approx \frac{3Na\sigma}{2h_s} \left(1 - \frac{x^2}{h_s^2} \right) , \quad (1.38)$$

avec

$$h_s \approx 2^{1/3} Na\sigma^{1/3} f_{\text{eff}}^{2/3} c_s^{-1/3} . \quad (1.39)$$

On a donc un profil parabolique comme pour une brosse neutre, et son épaisseur a le comportement trouvé avec des lois d'échelle (équation (1.30)).

Elargissement à d'autres cas

Le profil d'une brosse en régime osmotique a été retrouvé sans faire d'hypothèse a priori sur la distribution des contre-ions (électroneutralité locale),⁴⁷ et cette approche a été élargie à de nombreux cas.⁴⁸ Par exemple, en appliquant le même type de raisonnement à une brosse faiblement chargée, on trouve que le profil de densité d'une brosse en régime de Pincus est constant, alors que les extrémités libres des chaînes se trouvent dans tout le volume de la brosse.⁴⁹

Il a également été montré que la contraction en présence de sel est plus importante pour des brosses de densités intermédiaires.⁴⁸ Des distributions d'extrémités libres des chaînes présentant deux maxima ont été obtenues pour des brosses salées, suggérant la possibilité d'avoir deux populations de chaînes au sein de la brosse.⁴⁸

Observations expérimentales

La structure des brosses peut être étudiée expérimentalement par des mesures de diffusion ou de réflexion de neutrons ou de rayons X. Des brosses de polyélectrolytes sur des

substrats solides,^{50,51} à l'interface eau-air,^{52,53} ou dans des films noirs,⁵⁴ ont pu ainsi être observées en régime osmotique et en présence de sel.

Les principales caractéristiques du régime osmotique ont pu être vérifiées. Tout d'abord la distribution des contre-ions dans la brosse suit bien celle des monomères.^{51,53} Ensuite le comportement de l'épaisseur de la brosse en fonction des différents paramètres semble bien conforme à l'équation (1.28) : elle ne dépend pas de la densité et varie en $Nf^{1/2}$. Notons cependant que les données⁵¹ ne permettent d'observer qu'une gamme réduite en f (de 0.30 à 0.65) et ne tiennent pas compte de la notion de taux de charge effectif.

La contraction de la brosse en présence de sel a également été mesurée : l'existence d'un seuil et la variation en $c_s^{-1/3}$ de l'épaisseur (équation (1.30)) ont pu être confirmées.^{51,53,54} Il est difficile de déterminer exactement la nature des profils de densité, et les données sont généralement ajustées en décrivant la brosse comme une ou plusieurs couches homogènes. Une description des profils par des fonctions erreur⁵⁰ a montré que leur allure était compatible avec une gaussienne en l'absence de sel, et devenait compatible avec une parabole à forte concentration en sel.

Expérimentalement, on se heurte à plusieurs limitations pratiques qui rendent les autres régimes difficiles à observer. La plus flagrante est que les brosses extrêmement denses ne sont pas réalisables tandis que les brosses très peu denses ne sont pas observables. Ainsi le régime effondré et les régimes de “pré-recouvrement” semblent inaccessibles aux mesures.

De plus, la condensation des contre-ions limite le taux de charge effectif des chaînes, et rend même sa connaissance imprécise car il est difficile d'estimer l'ampleur de la condensation pour une chaîne dans une brosse. Comme les descriptions théoriques font appel à un taux de charge effectif, leur confrontation quantitative aux résultats expérimentaux est limitée.

1.2.4 Brosses chargées sphériques

Intéressons nous maintenant au cas où les polyélectrolytes sont greffés sur une sphère, ou au cas analogue des polyélectrolytes branchés en étoile (nous traitons ces deux situations sans les discerner, malgré les différences qui existent entre elles). Comme pour les polymères neutres, on cherche à étendre la description faite pour les brosses planes à cette géométrie sphérique. La densité de la brosse est caractérisée par le nombre de polymères greffés sur la sphère ou le nombre de bras de l'étoile, que l'on note p . On note R_S le rayon extérieur de la brosse sphérique, que l'on considère seule en solution.

Régimes de l'étoile

La description faite par Pincus⁴¹ des brosses de polyélectrolytes par des lois d'échelle s'applique également à des brosses sphériques. Il existe donc différents régimes en fonction de la densité de la brosse, donc selon le nombre de bras p .

Pour les faibles valeurs de p , l'étirement des chaînes est dominé par les répulsions électrostatiques entre monomères chargés. Comme pour les brosses planes, on peut raisonner en lois d'échelle et minimiser l'énergie libre des chaînes.^{43,55} Cela donne

$$R_S \propto N a p^{1/3} f_{\text{eff}}^{2/3} \left(\frac{l_B}{a} \right)^{1/3}. \quad (1.40)$$

Les brosses ayant un plus grand nombre de bras retiennent les contre-ions et sont étirées par leur pression osmotique. Ce sont des *étoiles osmotiques* et on peut déterminer leur rayon⁵⁵ :

$$R_S \propto N f_{\text{eff}}^{1/2} a. \quad (1.41)$$

Ce résultat est tout à fait semblable à celui obtenu pour les brosses planes osmotiques (équation (1.28)). Il est notamment indépendant de la densité de la brosse : p n'intervient pas.

On peut calculer que le passage au régime d'étoile osmotique se fait pour une nombre de bras égal à $p^* \propto f_{\text{eff}}^{-1/2} a/l_B$. En pratique p^* est faible et on ne rencontre que des étoiles osmotiques.

Structure de la brosse

Pour les deux régimes, $R_S \propto N$. Si l'étirement des chaînes est uniforme on a donc un profil de concentration $\Phi(r) \propto r^{-2}$. Nous avons vu cependant qu'en géométrie plane les chaînes ne sont pas uniformément étirées. Voyons ce qu'il en est pour les brosse sphériques.

On peut donner de la brosse chargée sphérique une description en blobs.^{55,56} On peut voir les chaînes comme des successions de blobs électrostatiques, de taille constante (en pratique proche de la taille d'un maillon) et alignés radialement. Leur empilement n'est donc pas compact. Cependant, près du centre de l'étoile (ou de la surface de greffage) la densité est très élevée et les interactions non-électrostatiques dominent. On a ainsi une région centrale qui correspond à une brosse de Daoud-Cotton, avec des blobs de taille proportionnelle à r empilés de façon compacte, et une couronne externe où les blobs sont de taille constante. Cette description est illustrée sur la figure 1.8(a).

Autres approches

Des calculs de dynamique moléculaire ont récemment été comparés à des calculs analytiques (minimisation variationnelle de l'énergie libre)^{57,58} pour des étoiles de différentes tailles et différents taux de charge. Les brosses sphériques chargées ont un profil de concentration $c(r) \propto r^{-1.8}$ ce qui est une décroissance un peu plus faible que pour des bâtons rigides, et interprété comme venant des fluctuations latérales des chaînes. Environ 85% des contre-ions sont dans la brosse, et une fraction importante de ceux-là est condensée sur les chaînes.

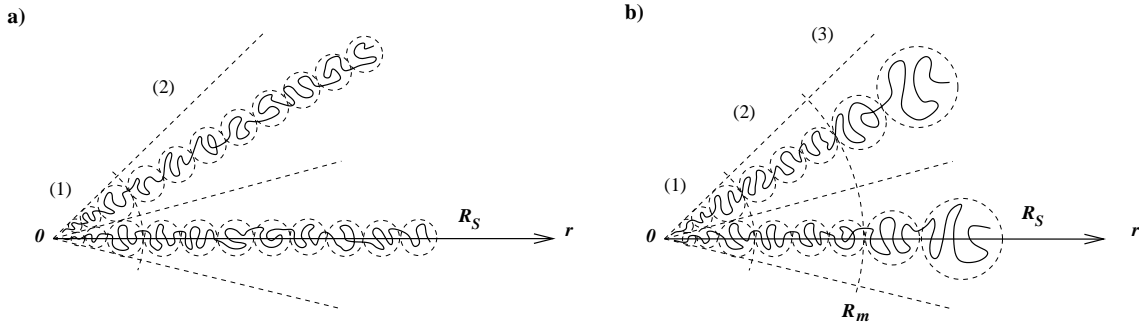


FIG. 1.8 – Description en blobs de la structure d’une étoile chargée. **a) sans sel.** Au centre de l’étoile (1) la structure est celle d’une brosse neutre de Daoud-Cotton alors que le reste des chaînes (2) forme un alignement de blobs électrostatiques. **b) avec du sel.** L’extérieur de la brosse (3) se contracte et se comporte comme un brosse neutre tandis que le reste de l’étoile n’est pas affecté. Lorsque la salinité de la solution augmente, R_m diminue et la brosse ressemble de plus en plus à une brosse de Daoud-Cotton.

Une très récente étude par simulation de Monte-Carlo⁵⁹ permet de voir les choses un peu différemment. Les différents régimes de l’étoile semblent reliés au paramètre $\zeta = z^2 l_B / a$, où z est la valence (supposée identique) de la charge portée par les monomères et les contre-ions. Pour les faibles valeurs de ζ les contre-ions sont majoritairement hors de l’étoile. Lorsque ζ est de l’ordre de $1/p$, les contre-ions sont en partie dans la brosse sphérique, et pour $\zeta > 1$ les contre-ions sont quasiment tous dans la brosse et se condensent en partie sur les chaînes. Ce dernier régime, appelé “régime condensé”, semble être celui décrivant le plus de cas pratiques. Pour du poly(styrène sulfonate) à température ambiante par exemple, $\zeta \approx 2.8$.

Les simulations montrent que les chaînes sont alors très étendues, et ressemblent plus à des bâtons qu’aux blobs de la figure 1.8. Le profil est donc proche de $c(r) \propto r^{-2}$, un léger écart étant notable au bord de la couronne où il semble que les fluctuations des chaînes sont plus importantes. Ces comportements sont illustrés sur la figure 1.2.4. L’électroneutralité locale est correctement vérifiée dans la brosse, et la distribution des contre-ions autour des chaînes semble bien décrite par l’équation de Poisson-Boltzmann autour d’un cylindre chargé.

Effet du sel

Comme pour les brosses planes, l’ajout de sel dans la solution aqueuse n’a pas d’effet tant que sa concentration est inférieure à la concentration des contre-ions dans la brosse. Au-dessus de ce seuil, la brosse se contracte. Des calculs de loi d’échelle prenant en compte la variation de pression osmotique due au sel donnent⁵⁵

$$R_S \propto N^{3/5} (p f_{\text{eff}}^2 a^2)^{1/5} c_s^{-1/5}, \quad (1.42)$$

c_s étant la concentration en sel de la solution. On retrouve la loi d’échelle d’une brosse sphérique neutre ($R_S \propto N^{3/5} p^{1/5}$), et on remarque que l’effet du sel est moins marqué que

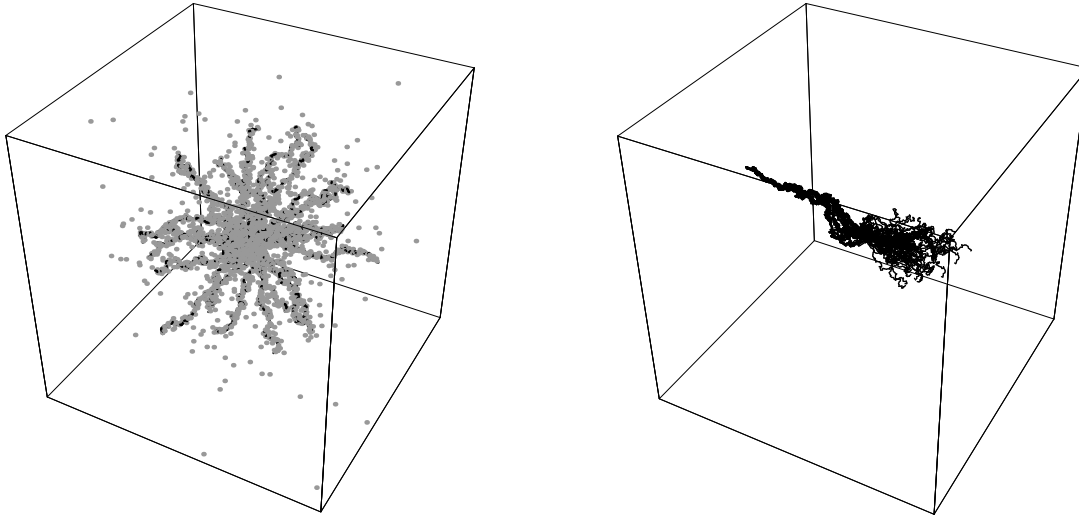


FIG. 1.9 – Résultats de simulations de Monte-Carlo de M. Roger.⁵⁹ *A gauche* : brosse sphérique chargée en régime condensé ($\zeta > 1$). Les chaînes sont en noir et les contre-ions sont les points gris. *A droite* : fluctuations d'un bras de la brosse, le centre de l'étoile se trouvant au centre de la face gauche du cube.

pour les brosses planes, pour lesquelles la dépendance est en $c_s^{-1/3}$.

Notons que les calculs qui mènent à ce résultat reviennent à considérer que la longueur de persistance électrostatique des chaîne est proportionnelle à la longueur de Debye κ^{-1} . Comme nous l'avons mentionné précédemment, ce point est encore vivement débattu, et la longueur de persistance électrostatique est parfois considérée proportionnelle à κ^{-2} . On a alors⁶⁰ pour des étoiles chargées en présence de sel $R_S \propto c_s^{-2/5}$. Cette dernière approche a plus de chances d'être valable si les chaînes sont très chargées ou si elles ont une rigidité non-électrostatique importante. Comme la plupart des polyélectrolytes étudiés ont des squelettes flexibles et un taux de charge limité par la condensation, c'est la première approche qui nous semble la plus appropriée pour les décrire.

Une description en blobs prévoit plusieurs régions dans la brosse, selon la concentration locale des contre-ions.⁵⁵ L'intérieur de la brosse, qui est plus dense en contre-ions que l'extérieur, sera affecté par le sel pour des concentrations plus élevées. Ainsi pour des concentrations en sel intermédiaires, on peut distinguer deux régions dans la brosse : l'intérieur, qui garde un comportement de brosse chargée avec des blobs électrostatiques de taille constante, et l'extérieur, qui adopte un comportement de brosse neutre avec des blobs dont la taille augmente avec l'éloignement au centre de l'étoile (voir figure 1.8). Si l'on augmente la salinité de la solution, la région extérieure devient de plus en plus importante, et la brosse finit par se comporter globalement comme une brosse neutre.

Observations expérimentales

Pour étudier des brosses sphériques chargées, on peut utiliser des polyélectrolytes en étoile⁶¹ ou adsorber des chaînes linéaires (en utilisant des copolymères diblocs chargés par exemple) sur des sphères.⁶² Un moyen simple et largement utilisé pour obtenir des brosses sphériques de polyélectrolytes est de former des micelles de copolymères diblocs chargés.^{63–70} Nous reviendrons plus loin sur la formation de ces micelles, et nous nous contentons pour l'instant de dire que ces objets sont constitués d'un cœur sphérique hydrophobe entouré d'une brosse de polyélectrolytes.

La structure de la brosse peut être étudiée par diffusion de lumière (diffusion statique ou dynamique), de rayons X et de neutrons, ou par microscopie.

Les étoiles observées sont osmotiques et leurs bras sont très étirés, comme des bâtons.^{64, 65, 67} Le profil de concentration est en r^{-2} et l'étirement des chaînes est tel que R_S est du même ordre de grandeur que Na . Cela signifie qu'on est proche d'une structure en bâton avec des fluctuations latérales telle que celle obtenue par simulation numérique⁵⁹ (cf. figure 1.2.4) ou que l'on a des blobs électrostatiques dont le rayon est de l'ordre de la taille d'un maillon. Les contre-ions sont quasiment tous dans la brosse,⁶⁸ et leur profil de concentration suit celui des monomères. Il a même été observé que chaque bâton conserve son nuage de contre-ions qui suit une distribution de Poisson-Boltzmann,⁶⁶ en très bon accord avec les résultats des récentes simulations numériques.⁵⁹ Pour des micelles ayant un nombre important de bras (plusieurs centaines), un profil de concentration des monomères en deux parties a été observé,⁷⁰ avec une région intérieure dense et une région extérieure où les chaînes sont étirées, ce qui semble bien correspondre aux descriptions théoriques pour des étoiles denses.^{55, 56}

L'effet du sel a également été l'objet de nombreuses expériences. S'il semble clair que cet effet est faible,⁶¹ et même nul en dessous d'un seuil correspondant à la concentration interne des contre-ions,^{64, 70} la loi d'échelle suivie par le rayon d'une étoile chargée en présence de sel n'est pas encore bien établie. Plusieurs expériences^{62, 63, 65, 70} donnent un rayon extérieur variant en $c_s^{-0.13}$ ou en $c_s^{-0.15}$, donc avec un exposant plus faible en valeur absolue que celui prévu par la théorie (l'exposant -0.13 a cependant été obtenu pour des micelles dont le nombre de bras augmentait avec la salinité⁷⁰ et des calculs en loi d'échelle⁷¹ prévoient pour cette situation un exposant -1/11, cf. paragraphe 1.4.1). Par ailleurs, un profil de brosse en deux régions en présence de sel a été observé⁶⁹ avec un rayon extérieur $R_S \propto c_s^{-1/5}$ et un rayon de changement de régime $R_m \propto c_s^{-1/2}$ conformément à la théorie.⁵⁵ Notons cependant que pour cette expérience, comme pour la plupart des autres, la détermination de l'exposant repose sur des données comportant assez peu de points. Il a été observé un deuxième seuil,⁶⁵ à haute salinité, au-delà duquel R_S ne semble plus diminuer. Cela paraît compatible avec cette description en deux régions : une fois que l'étoile se comporte globalement comme une étoile neutre, elle cesse de se contracter.

Pour les étoiles à grand nombre de bras,⁷⁰ la distinction de deux régions dans la brosse est encore plus marquée en présence de sel, et c'est toujours la région centrale de la couronne qui est la plus dense. Ce résultat semble plus difficile à interpréter.

Globalement, la compréhension des broches chargées sphériques est moins avancée que celle des broches planes. En présence de sel notamment, il semble qu'un certain nombre de questions restent encore très ouvertes.

Interactions entre étoiles chargées

L'étude des interactions entre deux étoiles chargées est complexe et sort du cadre de notre étude. Néanmoins, de nombreuses études théoriques et expérimentales y sont consacrées, afin de comprendre plus précisément la stabilisation de suspension colloïdales par des polymères chargés et l'organisation de ces objets quand on augmente leur concentration. La plupart des études expérimentales sur des étoiles chargées se sont aussi penchées sur leurs interactions et leur organisation en solution.^{65,72} D'un point de vue théorique, Pincus⁴¹ a vite suggéré que l'entropie des contre-ions jouait un rôle majeur dans l'interaction de deux étoiles chargées que l'on approche l'une de l'autre. Cette répulsion a été récemment décrite plus précisément par dynamique moléculaire et par des calculs analytiques⁵⁷ et il semble que l'interaction entre étoiles polyélectrolytes appartienne à une nouvelle classe appelée "interactions de champ-moyen",⁷³ ce qui conduit à prédire l'existence de phases exotiques pour ces systèmes à haute concentration.

1.3 Propriétés tensioactives usuelles

Les tensioactifs sont généralement des molécules qui présentent des affinités chimiques contraires pour certains solvants, une partie de la molécule étant par exemple hydrophile tandis qu'une autre est hydrophobe. Ce caractère amphiphile confère à ces molécules des propriétés spécifiques, en particulier celle de s'adsorber spontanément aux interfaces (surface du liquide, interface entre deux liquides, parois solides...) afin de satisfaire au mieux leurs affinités antagonistes. Par leur présence à une interface liquide ces molécules en modifient les propriétés et notamment la tension de surface, ce qui leur vaut ce qualificatif de "tensio-actives".

En volume dans un solvant donné (par exemple dans l'eau) le caractère amphiphile des tensioactifs les poussent à s'auto-assembler de manière à minimiser les contacts entre leurs parties hydrophobes et l'eau, formant ainsi diverses structures en fonction de leur concentration et de la température. Il est également possible de stabiliser des émulsions ou de former des microémulsions au moyen de ces tensioactifs qui peuvent par exemple empêcher la coalescence de gouttelettes d'huile dans l'eau, et de nombreuses topologies sont également possibles. On peut ainsi compatibiliser deux liquides immiscibles et c'est là une des applications les plus courantes des tensioactifs.

Les tensioactifs "classiques" comportent généralement une ou plusieurs chaîne(s) carbonée(s) hydrophobe(s) (la ou les "queue(s)") et un groupement hydrophile polaire ou chargée (la "tête"). Les chaînes carbonées sont en général assez courtes, comportant typiquement une dizaine de maillons. On peut citer en exemple les alcools ou acides gras

usuels et les phospholipides qui composent les membranes de certaines cellules biologiques.

1.3.1 Interfaces et monocouches

Les molécules d'un liquide à une interface n'ont pas le même environnement physico-chimique que celles se trouvant en volume, entourées de leurs semblables. Leur énergie libre est plus élevée et il en résulte un coût énergétique associé à la création d'une l'unité d'aire d'interface supplémentaire. Cette énergie surfacique est la tension de surface γ que l'on exprime généralement en mN/m. Elle est d'autant plus élevée que l'attraction entre les molécules du liquide est importante.

Une population de molécules tensioactives adsorbées à la surface de l'eau forme, pour des valeurs suffisamment grandes de l'aire disponible par molécule (notée \mathcal{A}) une monocouche au sein de laquelle règne une pression surfacique Π . Cette pression est liée à un abaissement de la tension de surface du liquide, qui s'exprime alors par

$$\gamma = \gamma_0 - \Pi , \quad (1.43)$$

en notant γ_0 la tension superficielle de l'interface sans tensioactif. Les tensioactifs permettent ainsi d'abaisser le coût énergétique associé à la création d'interface.

Différentes organisations des molécules sont possibles au sein de la monocouche. Ces différentes phases bidimensionnelles correspondent à différentes équations d'état, c'est-à-dire à différentes relations entre l'aire moléculaire, la pression de surface et la température (une telle relation entre Π , \mathcal{A} et T est l'équivalent bidimensionnel de l'équation d'état - entre P , V et T - caractérisant l'état thermodynamique d'un gaz). Ainsi une technique couramment utilisée pour étudier l'organisation moléculaire de tensioactifs à la surface d'un liquide consiste à mesurer l'évolution de la pression de surface en fonction de l'aire moléculaire à température constante.⁷⁴ Les isothermes ainsi mesurées présentent des ruptures de pente ou des plateaux lorsque la monocouche se réorganise (transition de phase), comme cela est illustré sur la figure 1.10.

En pratique on utilise une cuve de Langmuir pour étudier une monocouche à différentes aires moléculaires. Il s'agit d'une cuve disposant de barrières mobiles situées à la surface du liquide, permettant de régler l'aire disponible pour la monocouche qui se trouve entre les barrières (la figure 4.2 montre un exemple de cuve de Langmuir). En mesurant la tension de surface du liquide on peut ainsi en déduire la pression surfacique dans la monocouche.

Des techniques expérimentales complémentaires, comme la microscopie à angle de Brewster ou la microscopie de fluorescence, permettent de caractériser les différentes phases et d'observer des transitions plus fines. L'utilisation de ces différentes techniques a permis de tracer les diagrammes de phases bidimensionnelles de nombreux tensioactifs et d'étudier comment ceux-ci dépendent des diverses caractéristiques des molécules, comme la taille des chaînes carbonnées ou la structure chimique de la tête hydrophile.

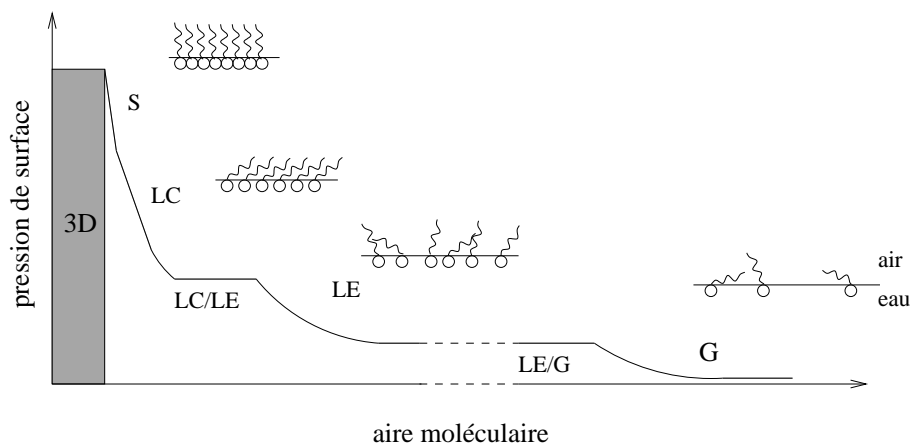


FIG. 1.10 – Allure typique d’une isotherme d’acide gras. Au fur et à mesure qu’on la comprime la monocouche passe d’une organisation de gaz bidimensionnel (G) à une organisation de liquide expansé (LE) puis à une organisation de liquide condensé (LC) et à des organisations cristallines bidimensionnelles (S). Si on continue la compression la monocouche finit par s’effondrer et peut former des structures tridimensionnelles (3D). Les plateaux (LE/G et LC/LE) correspondent à des coexistences de phases.

1.3.2 Structures en solution par auto-association

Au-delà d’une certaine concentration dans l’eau (appelée “concentration micellaire critique”), les tensioactifs s’auto-assemblent pour former des structures supramoléculaires permettant à leurs queues hydrophobes de minimiser leurs contacts avec l’eau.⁷⁵ De nombreuses géométries sont possibles en fonction des caractéristiques des molécules, de leur concentration et de la température.

La thermodynamique de l’agrégation est assez complexe. Le gain énergétique et la perte d’entropie associés au passage d’une molécule dans une micelle sont difficiles à estimer avec précision et le potentiel chimique standard de la molécule dans une micelle dépend de manière non-triviale du nombre de molécules impliquées et de la forme de la micelle. La compréhension des structures ainsi formées nécessite de prendre en compte les interactions entre molécules au sein de ces structures, qui dépendent elles aussi de nombreux paramètres comme la taille des molécules, leur composition et la température. Une discussion relativement simple des structures formées est cependant possible en prenant ces interactions en compte par le biais d’un paramètre géométrique : l’aire moléculaire optimale.²⁶

Considérons une micelle composée de plusieurs molécules. Leurs queues hydrophobes sont réunies à l’intérieur de la micelle et leurs têtes hydrophiles sont disposées à sa périphérie, assurant sa solubilisation dans l’eau. La taille et la courbure de la micelle sont notamment déterminées par l’équilibre de forces antagonistes au niveau de l’interface entre l’eau et le cœur carboné de la micelle : l’attraction entre les chaînes hydrophobe et la répulsion entre les têtes hydrophiles. De cet équilibre résulte une distance optimale entre les têtes, et donc une aire moléculaire optimale \mathcal{A}_0 (cf. figure 1.11). A cette aire optimale viennent

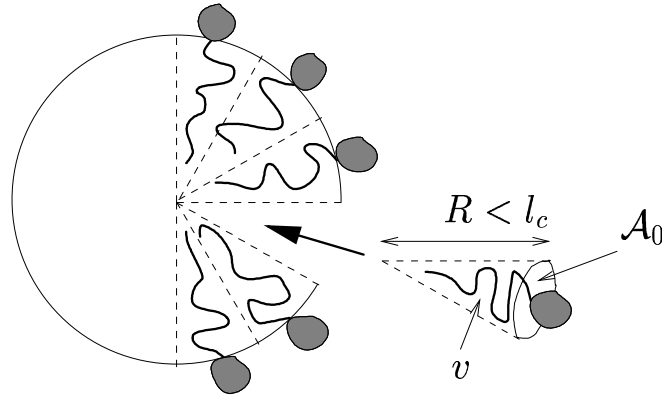


FIG. 1.11 – Micelle de tensioactifs dans l'eau : les queues hydrophobes sont rassemblées au centre et les têtes hydrophiles sont disposées à l'extérieur avec une aire optimale par tête \mathcal{A}_0 .

s'ajouter des contraintes géométriques liées à la taille des chaînes carbonnées, que l'on caractérise par leur volume v et leur élongation maximale l_c .

Pour avoir une micelle sphérique constituée de p molécules, on doit nécessairement avoir $p\mathcal{A}_0 = 4\pi R^2$ et $pv = (4/3)\pi R^3$, ce qui impose la relation $R = 3v/\mathcal{A}_0$. Comme le rayon doit être plus petit que l'étirement maximal des chaînes, on ne peut avoir des micelles sphériques que si $v/\mathcal{A}_0 l_c < 1/3$.

Ce paramètre sans dimension $v/\mathcal{A}_0 l_c$ est appelé "paramètre d'empilement critique" et permet à lui seul de décrire la géométrie des structures formées.

De façon analogue on peut déterminer que pour $1/3 < v/\mathcal{A}_0 l_c < 1/2$ les tensioactifs forment des micelles cylindriques, que pour $1/2 < v/\mathcal{A}_0 l_c < 1$ on obtient des vésicules (structures fermées à base de bicouches) et lorsque $v/\mathcal{A}_0 l_c \approx 1$ on peut avoir des bicouches planes. Enfin, si $v/\mathcal{A}_0 l_c > 1$ alors la courbure de l'interface est opposée à celle choisie pour notre description et on aura plutôt des micelles "inversées" (dans un solvant organique) : les têtes hydrophiles étant réunies à l'intérieur de la micelle et les chaînes carbonnées étant disposées à l'extérieur, au contact du solvant.

Ainsi les lipides ne comportant qu'une seule chaîne formeront préférentiellement des micelles sphériques s'ils ont une grosse tête hydrophile et préférentiellement des cylindres si celle-ci est plus petite, tandis que les lipides à plusieurs queues formeront plutôt des bicouches (et éventuellement des membranes).

Lorsque les têtes des tensioactifs sont chargées (tensioactifs ioniques) il est possible de modifier leurs interactions et donc de jouer sur le paramètre \mathcal{A}_0 en ajoutant des ions en solution. La température a également un effet sur \mathcal{A}_0 mais aussi sur l_c et son influence globale sur les structures obtenues est plus complexe.

1.3.3 Emulsions et microémulsions

Une émulsion est une dispersion de gouttelettes (de taille généralement micronique) d'huile dans l'eau ou d'eau dans l'huile. Cette situation est instable mais la cinétique de

coalescence des gouttelettes peut être fortement ralentie par la présence de tensioactifs aux interfaces entre les deux liquides. Les tensioactifs permettent également la formation de microémulsions, qui ont des tailles caractéristiques plus petites et sont thermodynamiquement stables. Il en existe plusieurs types : des microémulsions d'huile dans l'eau et d'eau dans l'huile (avec de nombreuses phases possibles correspondant par exemple à différentes organisations de micelles sphériques ou cylindriques) mais aussi des phases lamellaires et des phases bicontinues. La figure 1.12 montre quelques-unes des ces structures.

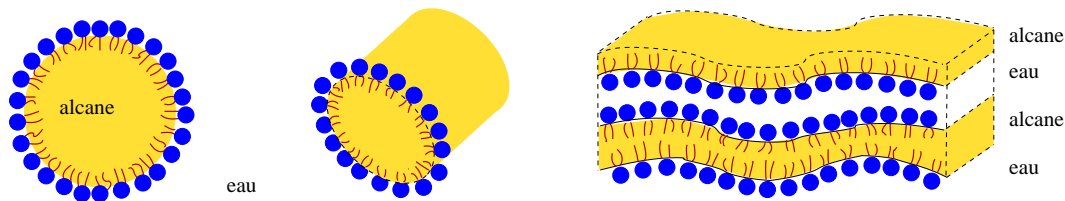


FIG. 1.12 – Quelques-unes des structures les plus classiques formées par des tensioactifs en présence de solvants sélectifs. De gauche à droite : micelle sphérique, micelle cylindrique et phase lamellaire.

La notion de paramètre critique d'empilement introduite dans la section précédente est transposable dans cette situation et l'on obtiendra préférentiellement une microémulsion d'huile dans l'eau lorsque $v/A_0 l_c < 1$, c'est-à-dire pour des tensioactifs hydrophiles. Cela peut être formulé de manière analogue en considérant la courbure spontanée du film, qui est communément considérée comme le paramètre pertinent pour déterminer le type de microémulsion formé.^{76,77} La déformation d'un film bidimensionnel est caractérisée par ses courbures principales c_1 et c_2 . L'énergie à fournir pour imposer cette déformation à l'aire A_0 de film s'écrit :

$$E = \int_{A_0} \left[\frac{1}{2} \kappa (c_1 + c_2 - c_0)^2 + \bar{\kappa} c_1 c_2 \right] dA, \quad (1.44)$$

où κ est le module de rigidité de courbure moyenne du film, $\bar{\kappa}$ son module de rigidité de courbure gaussienne et c_0 sa courbure spontanée ($(c_1 + c_2)$ est la courbure moyenne et $c_1 c_2$ est la courbure gaussienne de la déformation). Selon le signe de la courbure spontanée, on aura une microémulsion d'huile dans l'eau ou d'eau dans l'huile, tandis que $c_0 \approx 0$ correspond à une phase lamellaire, ou bicontinue. Du fait que la nature de la microémulsion formée dépend ainsi d'un seul paramètre pertinent, les diagrammes de phases des mélanges ternaires eau-huile-tensioactifs présentent la même allure caractéristique (cf. figure 1.13) malgré la grande variété des tensioactifs que l'on peut utiliser.⁷⁸ Les tensioactifs ioniques ont cependant des comportements un peu différents, notamment vis-à-vis de la température, mais il est possible de leur étendre cette description en décrivant les effets électrostatiques par l'équation de Poisson-Boltzmann.⁷⁹

La courbure spontanée, comme le paramètre d'empilement critique, dépend de la structure des molécules et de leurs interactions. Pour un tensioactif donné elle peut être modifiée en changeant la température ou en jouant sur la force ionique de la phase aqueuse. On peut également avoir recours à l'usage d'un autre tensioactif (appelé "co-tensioactif") pour

contrôler la microémulsion.⁸⁰ Les premières microémulsions faisaient appel à plusieurs tensioactif différents et il est courant de procéder ainsi pour des applications industrielles, mais l'usage d'un co-tensioactif présente aussi un intérêt sur le plan fondamental, permettant par exemple la formation de structures plus complexes.^{81,82}

κ reflète la flexibilité du film de tensioactifs et augmente avec la taille des molécules. Le signe de $\bar{\kappa}$ détermine en partie la topologie adoptée : s'il est positif l'apparition de surfaces incurvées "en selle de cheval" est favorisée et on aura des phases éponges bicontinues plutôt que des plans, et s'il est négatif c'est l'apparition d'objets séparés (micelles) qui est favorisée. L'élasticité de la monocouche a un effet déterminant sur la stabilité et la rupture des macroémulsions qui peuvent être formées.⁸³

Les microémulsions représentent un vaste champ applicatif des molécules tensioactives. La possibilité de compatibiliser des liquides immiscible trouve en effet de nombreuses applications dans les industries agro-alimentaire, pétrolière et cosmétique ainsi que l'industrie pharmaceutique, notamment grâce à la possibilité offerte pour le transport de médicaments (en utilisant des vésicules par exemple). L'accent a ainsi été mis sur le développement de microémulsions bio-compatibles et non-destructives pour l'environnement, ainsi que sur des microémulsions permettant de solubiliser de grandes quantités de liquides tout en étant peu sensibles aux variations de température.⁸⁴

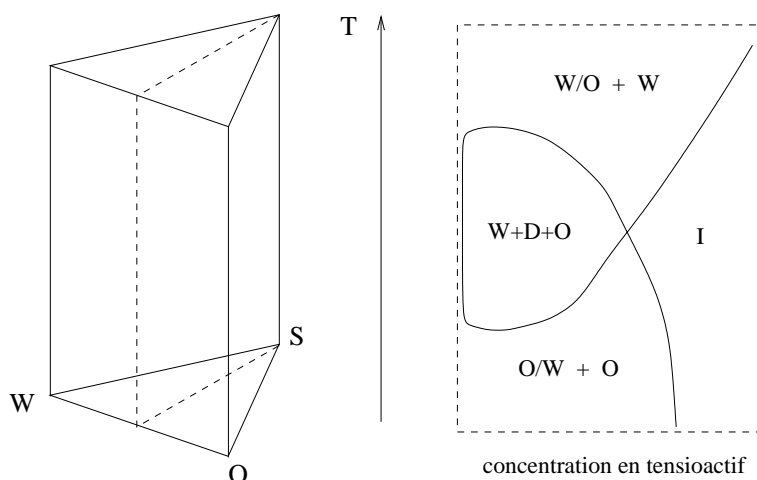


FIG. 1.13 – Les différentes phases d'un mélange ternaire eau(W)-huile(O)-tensioactif(S) peuvent être représentées dans un prisme (à gauche) dont on présente l'allure typique pour un tensioactif non-ionique dans le plan correspondant à des proportions égales d'eau et d'huile⁸⁴ (à droite). Au-delà d'une certaine concentration en tensioactif il est possible de solubiliser les deux liquides en une seule phase microémulsion (I). A plus faible concentration, en augmentant la température T , on passe d'une microémulsion d'huile dans l'eau (O/W) en équilibre avec un excès d'huile à une situation triphasique, où une phase bicontinue (D) coexiste avec de l'eau et de l'huile, puis à une microémulsion "inverse" d'eau dans l'huile (W/O) en équilibre avec un excès d'eau.

1.4 Les copolymères

Les copolymères sont des macromolécules composées de plusieurs polymères différents liés entre eux par des liaisons covalentes. Leur architecture peut être plus ou moins complexe et nous ne traiterons ici que des plus simples : les diblocs et les triblocs linéaires. Ils sont constitués de seulement deux ou trois chaînes différentes (les “blocs”) et ne présentent pas de ramification. Le cas qui nous intéresse est celui où le copolymère comporte un bloc hydrophile et un bloc hydrophobe, présentant ainsi un caractère amphiphile. De tels copolymères peuvent être considérés comme des macro-tensioactifs et se comportent dans une large mesure comme les tensioactifs décrits dans la partie précédente, s’adsorbant aux interfaces et s’assemblant en volume.

Leur nature polymérique leur confère cependant des propriétés particulières en tant que tensioactifs. Leur grande taille est bien-sûr une caractéristique donnant lieu à des comportements particuliers, mais leur propriété la plus marquante réside dans la grande variété de conformations que peut adopter une chaîne (seule ou en brosse) en fonction de son environnement physico-chimique. En effet, comme nous avons pu le voir dans la partie précédente, la géométrie des tensioactifs a une grande influence sur la structure des microémulsions qu’ils forment. Ainsi les copolymères pourraient être des tensioactifs “à géométrie variable” offrant de nouveaux paramètres pour contrôler les structures formées. Les copolymères chargés, dont le bloc hydrophile est un polyélectrolyte, offrent à cet égard la possibilité de jouer sur la salinité de la phase aqueuse pour changer radicalement leur conformation.

1.4.1 Des macromolécules amphiphiles dans l’eau

Comme pour les tensioactifs courts il est possible de former des monocouches de copolymères à la surface de l’eau et d’étudier leurs isothermes. Celles-ci ont généralement une variation uniforme et ne présentent pas de transition de phase. En effet les différentes organisations observées pour des couches de Langmuir de tensioactifs courts ne sont pas transposables à des chaînes trop longues pour pouvoir s’orienter collectivement.

En solution les copolymères s’assemblent au-delà d’un seuil en concentration qui est généralement d’autant plus faible que les molécules sont grosses (et donc beaucoup plus faible que pour les tensioactifs courts).⁸⁵ Ils peuvent également former une variété de structures, allant de classiques micelles sphériques¹⁷ à des situations plus originales, comme par exemple la formation de structures géantes par associations de micelles cylindriques.⁸⁶ Certaines des structures formées peuvent être décrites par des calculs de champ moyen en fonction de la taille du bloc se trouvant en mauvais solvant.⁸⁷

Pour la description des structures formées par des copolymères chargés on retrouve les mêmes complications que lors du passage des polymères neutres aux polyélectrolytes (en solution ou en brosses) décrit au début de ce chapitre. Si on cherche par exemple à calculer le nombre de copolymères diblocs chargés présents dans une micelle sphérique à l’équilibre, la minimisation de l’énergie libre est rendue plus difficile par la prise en compte des interactions électrostatiques et de l’entropie des contre-ions. On obtient des

résultats différents selon que l'on considère dominante la contribution électrostatique⁴³ ou l'entropie des contre-ions⁸⁸ (supposés alors uniformément répartis dans la couronne de la micelle).

Différentes structures peuvent néanmoins être décrites par des calculs en loi d'échelle, notamment en fonction de la salinité de la phase aqueuse.^{71,89} Pour des micelles chargées sphériques il est ainsi prévu que la contraction de la couronne en présence de sel s'accompagne d'une augmentation du nombre de chaînes par micelle,⁷¹ avec pour conséquence une variation plus douce de la taille de la micelle en fonction de la concentration en sel : ainsi le rayon de la micelle varierait en $c_s^{-1/11}$, alors que le rayon des polyélectrolytes en étoile suit une loi en $c_s^{-1/5}$. Cela a pu être observé expérimentalement pour des micelles dont le cœur (constitué des blocs hydrophobes des copolymères) est dans un état fondu.⁷⁰ Les micelles dont le cœur est vitreux semblent figées et se comportent comme des étoiles,⁶⁹ la contraction de la couronne étant sans incidence sur la structure du cœur.

Une évolution des micelles sphériques en micelles cylindriques puis en bicouches est également prévue lorsque l'on augmente la concentration en sel, et la coexistence de plusieurs structures différentes pour des salinités intermédiaires a été prédite, favorisant l'apparition de structures complexes par interconnection de ces objets.⁸⁹ Une telle structure a été observée expérimentalement avec l'évolution, par ajout de sel en solution, de micelles sphériques en un réseau de tores interconnectés.⁹⁰

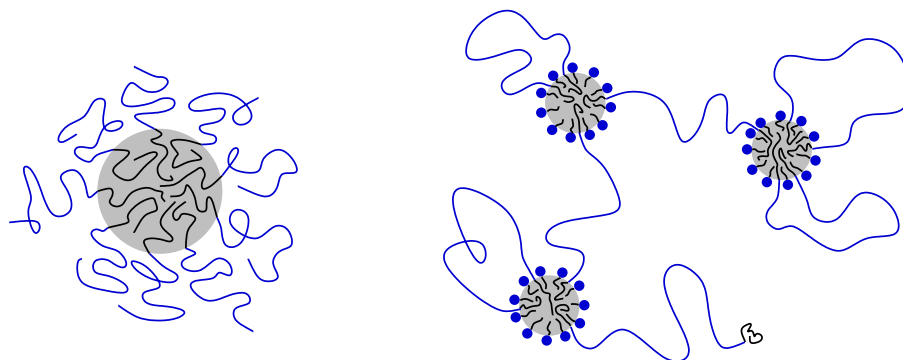


FIG. 1.14 – Exemple de structures impliquant des copolymères. A gauche : micelle sphérique de copolymères diblocs contenant de l'huile. A droite : copolymères triblocs et micelles de tensioactifs courts.

1.4.2 Associés à des tensioactifs courts

Comme les polymères qui peuvent modifier la courbure d'un film de tensioactifs par adsorption,⁷⁷ les copolymères changent les propriétés d'une microémulsion fabriquée avec des tensioactifs courts en intégrant le film de tensioactifs. Mêmes ajoutés en petites quantités, les copolymères se répartissent uniformément au sein des monocouches de tensioactifs et modifient leur rigidité de courbure.⁹¹ Ils peuvent par exemple modifier l'élasticité et les interactions de membranes dans des phases lamellaires^{92,93} ou bicontinues.⁹⁴

L'interaction entre des micelles sphériques de tensioactifs courts peut être modifiée sans

changer leur forme ou leur taille en leur ajoutant des copolymères diblocs ou triblocs,⁹⁵ créant par exemple des situations similaires à celle représentée sur la figure 1.14 (à droite). L'utilisation de copolymères peut également conduire à la formation d'objets plus gros et permettre d'incorporer de plus grandes quantités d'huile dans l'eau qu'en utilisant le tensioactif seul.⁹⁶ Il est ainsi possible d'utiliser de plus faibles quantités de molécules tensioactives (copolymère et tensioactif court réunis).

1.4.3 Emulsions et microémulsions stabilisées par des copolymères

Le fait de mélanger des tensioactifs permet souvent de faciliter l'obtention de microémulsions. Les premières microémulsions stabilisées par des copolymères faisaient appel à un co-tensioactif⁹⁷ mais il est également possible d'utiliser des copolymères seuls.

Pour décrire des microémulsions stabilisées par des copolymères (sans co-tensioactif) on a recours à la même notion de courbure spontanée que précédemment, et on peut garder l'image simple d'une courbure gouvernée par les volumes relatifs et les interactions des blocs des copolymères, les plus dissymétriques formant plutôt des gouttelettes (comme sur la figure 1.14, à gauche) tandis que les plus symétriques s'organisent en lamelles.⁹⁸ Des calculs plus poussés reposent également sur cette idée et cherchent par exemple à évaluer comment l'interface s'écarte d'une situation de courbure nulle lorsque l'on augmente la dissymétrie des copolymères.⁹⁹

Expérimentalement il est possible par exemple d'incorporer de l'eau dans des micelles de copolymères diblocs neutres solubilisées dans l'huile, formant ainsi une microémulsion d'eau dans l'huile.¹⁰⁰ Une étude détaillée de microémulsions stabilisées par des copolymères triblocs neutres a permis de caractériser de nombreuses structures distinctes¹⁰¹ et pas moins de 9 phases différentes sont accessibles à ce système ternaire eau-huile-copolymère.¹⁰² Il a notamment été montré que l'on pouvait avoir différentes structures (jusqu'à inversion de la microémulsion) à température fixée et pour une structure de copolymère donnée, en changeant simplement la fraction volumique d'eau et d'huile dans le système.

A notre connaissance aucune microémulsion stabilisée par des copolymères chargés n'a été observée à ce jour. Des copolymères chargés ont pourtant été utilisés pour stabiliser des macroémulsions.^{103,104} Il a notamment été montré que la nature de l'émulsion obtenue pouvait être contrôlée par l'architecture des copolymères et la salinité de la phase aqueuse.

Chapitre 2

Synthèse et caractérisation

Nous présentons dans ce chapitre les copolymères que nous avons utilisés. Pour les expériences que nous avons réalisées, et que nous détaillerons au cours des chapitres suivants, il était nécessaire de connaître avec précision un certain nombre de caractéristiques physico-chimiques de ces copolymères. Il est bien-sûr indispensable de connaître la composition précise des échantillons, mais le volume occupé par un maillon et l'état des chaînes à température ambiante sont des caractéristiques qu'il nous faut également déterminer avec soin.

Nous commencerons par une présentation générale des copolymères, puis passerons rapidement en revue les différentes étapes de leur synthèse. Nous nous intéresserons ensuite plus précisément à leurs caractéristiques, et verrons par quels moyens nous les avons déterminées.

2.1 Synthèse des copolymères diblocs chargés

Les copolymères que nous utilisons pour cette étude sont synthétisés par Jimmy W. Mays et son équipe,^{105,106} au département de chimie de l'Université de l'Alabama, à Birmingham (maintenant à l'Université du Tennessee, à Knoxville) aux Etats-Unis. Cela fait maintenant plusieurs années que nos deux groupes collaborent de près, ce qui nous permet de disposer d'une gamme assez large de copolymères. Nous décrivons dans cette partie les principales étapes de cette synthèse.

2.1.1 Présentation des copolymères diblocs chargés

Nous avons travaillé avec des copolymères de différentes tailles et de différents taux de charge, mais tous sont de même nature chimique :

- une chaîne de poly(*tert*-butylstyrène) - notée *PtBS* - pour le bloc hydrophobe neutre,
- une chaîne de poly(styrène sulfonate de sodium) - notée *PSS* ou *PSSNa* - pour le bloc polyélectrolyte.

Le squelette de base de chaque bloc est donc une chaîne de polystyrène - noté *PS* - d'une longueur de maillon de 2.5 Å environ. Le polystyrène est hydrophobe et c'est la sulfona-

tion qui le rend hydrosoluble en lui apportant un groupe SO_3Na qui s'ionise en $\text{SO}_3^- + \text{Na}^+$.

La formule chimique des copolymères est donnée sur la figure 2.1. Chaque copolymère est avant tout caractérisé par ses nombres de maillons N_1 (bloc PtBS) et N_2 (bloc PSS), et par son taux de sulfonation f , qui est la fraction des monomères de styrène à être sulfonés donc le taux de charge du bloc polyelectrolyte. Nous nous référerons à chaque copolymère en l'appelant par ses nombre de maillons : “ N_1/N_2 ”.

Afin d'obtenir des contrastes différents pour des études de diffusion de neutrons (cf. chapitre 5) certains copolymères ont été fabriqués avec du styrène deutéré, c'est-à-dire que chaque atome d'hydrogène est remplacé par un atome de deutérium. Les noms de ces copolymères sont suivis de l'indice d .

L'ensemble des copolymères que nous avons utilisés est présenté dans le tableau 2.1.

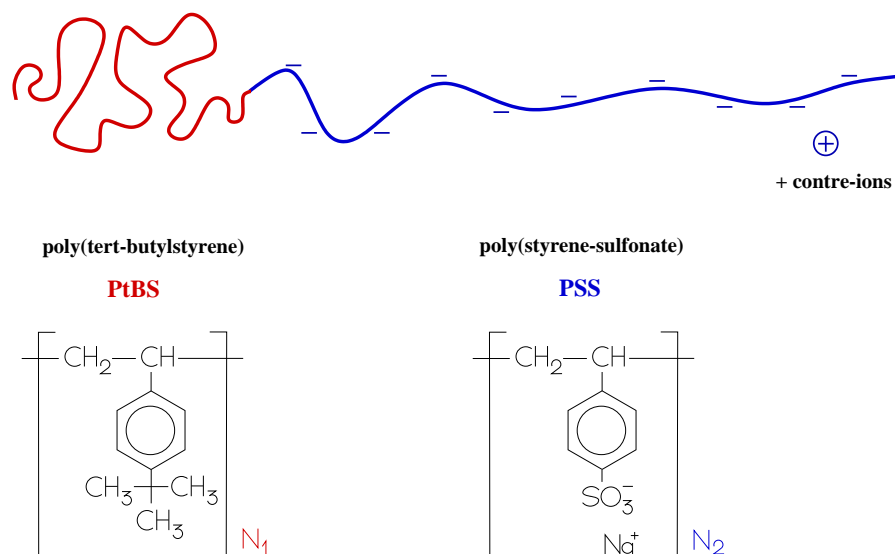


FIG. 2.1 – Copolymère dibloc poly(*tert*-butylstyrene)-poly(styrène sulfonate de sodium). Les contre-ions ne sont pas représentés. La chaîne polyelectrolyte n'est pas nécessairement totalement chargée : une fraction f de ses maillons porte un groupe SO_3^- .

2.1.2 Fabrication des copolymères

La première étape consiste à purifier les différentes substances qui vont intervenir au cours de la synthèse. Ainsi les monomères de styrène et de *tert*-butylstyryène sont purifiés par dégazage sous vide, par distillation, puis par expositions séquentielles à des dépôts d'hydrures de calcium et de dibutylmagnésium. Le benzène qui va servir de solvant est purifié par de l'acide sulfurique, par des hydrures de calcium, puis par dégazage sous vide et par distillation. Le *sec*-butyllithium qui va servir d'initiateur est purifié sous vide puis par distillation. Les autres réactifs et solvants (trioxyde de soufre et méthoxyde de sodium notamment) sont utilisés tels quels.

La polymérisation radicalaire du styrène se fait dans le benzène avec le *sec*-butyllithium

comme initiateur, et dure entre 24 et 48 heures, jusqu'à consommation totale des monomères de styrène. Les monomères de *tert*-butylstyrène sont ensuite ajoutés, et sont consommés en 24 heures environ. Enfin la polymérisation est terminée en ajoutant du méthanol dégazé. on a alors des copolymères PtBS-PS dont les nombres de maillons N_1 et N_2 sont fixés.

A ce stade, une série de mesures est effectuée afin de déterminer certaines caractéristiques des copolymères produits. Nous y reviendrons un peu plus loin.

2.1.3 Sulfonation du polystyrène

La sulfonation du polystyrène est ensuite effectuée, en suivant la méthode de Valint et Bock.¹⁰⁷ Cela consiste à verser très progressivement et simultanément, dans une solution de triéthylphosphate et dichloroéthane : une solution de trioxyde de soufre et dichloroéthane d'une part, et une solution de copolymère et dichloroéthane d'autre part. Cette opération est effectuée avec une forte agitation du mélange et la température est maintenue à 0°C. Le polymère précipité est ensuite lavé au pentane et neutralisé avec du méthoxyde de sodium. Les copolymères les plus récents (la quasi-totalité de ceux que nous avons utilisés) ont ensuite été dialysés afin d'éliminer d'éventuelles petites impuretés. Cela est fait au moyen d'un tube à dialyse (laissant passer les molécules de moins de 3500 g/mol) placé dans 8 litres d'eau déminéralisée pendant trois jours, l'eau étant renouvelée toutes les 8 heures.

Le taux de sulfonation est déterminé a posteriori par des mesures d'analyse élémentaire, que nous présentons un peu plus loin. La technique employée permet d'obtenir des taux de sulfonation élevés, entre 80 et 100% dans la plupart des cas. Il arrive cependant, pour des raisons mal comprises, que la sulfonation soit beaucoup plus faible. La sulfonation du PtBS est en principe possible, mais rendue très improbable par l'encombrement stérique du groupe *tert*-butyl.

Les copolymères diblocs chargés sont enfin séchés sous vide, et nous sont envoyés. Ceux qui ont été dialysés ont alors un aspect cotonneux, tandis que les autres se présentent sous forme de petits granules. Nous les stockons tous à -20°C.

2.2 Composition des échantillons

Les échantillons que nous recevons ne contiennent jamais exactement et uniquement les copolymères souhaités. La sulfonation des maillons de styrène n'est jamais totale, peut largement différer d'un échantillon à un autre, et il y a toujours quelques impuretés dans les échantillons. Il nous faut donc commencer par déterminer la composition réelle des échantillons que nous utiliserons par la suite.

2.2.1 Première caractérisation

Lors de la synthèse des copolymères, des mesures sont effectuées avant la sulfonation des maillons de styrène. Des mesures de résonance magnétique nucléaire (^1H -RMN) permettent de déterminer N_1 et N_2 , et des mesures de chromatographie d'exclusion de taille (SEC) permettent de connaître la masse molaire moyenne et la polydispersité des copolymères.

En effet, les copolymères produits ne sont pas tous rigoureusement identiques, et leur distribution de taille - ou de masse molaire - a une largeur non-nulle. Les mesures de SEC permettent d'accéder aux masses molaires moyennes M_n et M_w qui caractérisent cette distribution. Elles sont définies par

$$M_n = \frac{\sum_M M N_M}{\sum_M N_M} \quad (2.1)$$

$$\text{et } M_w = \frac{\sum_M M^2 N_M}{\sum_M M N_M} \quad (2.2)$$

où N_M est le nombre de copolymères de masse M .

Le rapport M_w/M_n est la *polydispersité* du copolymère. Plus la polydispersité est proche de 1 et plus le copolymère est monodisperse. On peut retenir que pour les faibles valeurs de la polydispersité ($M_w/M_n < 1.05$), la largeur de la distribution vaut quelques pourcents de la valeur moyenne.

2.2.2 Analyse élémentaire

La sulfonation ne change pas les nombres de maillons N_1 et N_2 des copolymères qui sont donc connus. Il reste donc principalement à déterminer le taux de sulfonation f pour connaître la composition des copolymères. Cependant, il est possible que des ions Na^+ soient remplacés par des H^+ lors de la dialyse.¹⁰⁸ On introduit alors le paramètre β , qui est la fraction des contre-ions qui sont bien des Na^+ , qu'il nous faudra également déterminer. Par ailleurs, les échantillons fabriqués sont très hygroscopiques et contiennent de façon inévitable une fraction non négligeable d'eau. Il nous faut donc aussi déterminer la fraction massique de copolymère dans les échantillons, que nous notons α .

En supposant que les échantillons ne contiennent que de l'eau comme impureté, ce qui est une hypothèse raisonnable sur laquelle nous reviendrons, il est possible de déterminer f , α , et β par une analyse élémentaire. Une telle analyse permet de mesurer la fraction massique x_E d'un élément E donné (soufre, oxygène, carbone, hydrogène, sodium, ou azote) dans un échantillon. Nos collègues américains font faire de telles mesures sur leurs copolymères par un laboratoire d'analyse, et pour certains copolymères nous avons fait de même auprès du service de microanalyse de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles au CNRS de Gif-sur-Yvette.

Fractions massiques

Les fractions massiques mesurées s'expriment en fonction des paramètres de composition de l'échantillon, qu'elles nous permettent ainsi de déterminer. Les éléments dosés sont tous présents dans le PtBS et/ou le PSSNa, et leurs fractions massiques font donc intervenir la masse molaire du copolymère, qui s'écrit

$$M_{\text{copo}} = N_1 M_{\text{PtBS}} + N_2 [f(\beta M_{\text{PSSNa}} + (1 - \beta) M_{\text{PSSH}}) + (1 - f) M_{\text{PS}}] , \quad (2.3)$$

où M_{PtBS} , M_{PSSNa} , M_{PSSH} , et M_{PS} sont respectivement les masses molaires d'un maillon de *tert*-butylstryrène, stryène sulfonate de sodium, stryène sulfonate acide, et stryène. Elles valent : $M_{\text{PtBS}} = 160 \text{ g/mol}$, $M_{\text{PSSNa}} = 206 \text{ g/mol}$, $M_{\text{PSSH}} = 184 \text{ g/mol}$ et $M_{\text{PS}} = 104 \text{ g/mol}$.

Notons que M_{copo} est la masse molaire du copolymère "pur". C'est-à-dire qu'une masse m d'échantillon recèle $n_{\text{copo}} = \alpha m / M_{\text{copo}}$ moles de copolymère.

En supposant que tout le carbone de l'échantillon vient du copolymère, sa fraction massique peut s'écrire par un simple argument stœchiométrique

$$x_C = \alpha \frac{(12N_1 + 8N_2)M_C}{M_{\text{copo}}} , \quad (2.4)$$

M_C étant la masse molaire du carbone. De même, en supposant que tout le soufre et le sodium de l'échantillon viennent du polymère, on peut écrire

$$x_S = \alpha \frac{f N_2 M_S}{M_{\text{copo}}} , \quad (2.5)$$

$$\text{et } x_{Na} = \alpha \beta \frac{f N_2 M_{Na}}{M_{\text{copo}}} , \quad (2.6)$$

où M_S et M_{Na} sont les masses molaires du soufre et du sodium.

L'oxygène et l'hydrogène, quant à eux, se trouvent dans le copolymère et dans l'eau. Leurs fractions massiques s'écrivent donc

$$x_O = \alpha \frac{f N_2 3M_O}{M_{\text{copo}}} + (1 - \alpha) \frac{M_O}{M_{H_2O}} , \quad (2.7)$$

$$\text{et } x_H = \alpha \frac{[16N_1 + 7N_2 f \beta + 8N_2 (1 - f \beta)] M_H}{M_{\text{copo}}} + (1 - \alpha) \frac{2M_H}{M_{H_2O}} . \quad (2.8)$$

Les fractions massiques de tous les éléments n'ont pas été systématiquement mesurées pour tous les copolymères. Comme nous avons trois paramètres à déterminer, il faut en principe avoir mesuré trois fractions massiques pour déterminer la composition d'un échantillon.

Détermination de β

Il est aisé de déterminer β lorsque l'on dispose du taux de soufre et du taux de sodium. Le simple rapport des équations (2.5) et (2.6) permet d'écrire

$$\beta = \frac{x_{Na}}{M_{Na}} \frac{M_S}{x_S} . \quad (2.9)$$

β vaut environ 0.66 pour les copolymères 63/356 et 131/764, et entre 0.5 et 0.7 pour les copolymères deutérés. Pour les copolymères non-dyalisés, on considère que $\beta = 1$.

Pour le 8.5/150, seul copolymère dialysés pour lequel nous ne disposons pas de x_{Na} , nous considérons que $\beta = 0.66$ en nous basant sur les mesures des autres échantillons dialysés. Cette hypothèse est en bon accord avec les mesures d'électrophorèse capillaire présentées un peu plus loin. Notons que l'impact de β sur les autres caractéristiques du copolymère 8.5/150 est assez marginal : abaisser β de 1 à 0.66 diminue α et M_{copo} de quelques pour-cents seulement.

Détermination de f et α

On peut déterminer α et f (et donc M_{copo}) en fonction des seules fractions massiques en carbone et en soufre. En effet, en combinant les équations (2.4) et (2.5), on peut écrire

$$f = \frac{x_S}{x_C} \frac{(12N_1 + 8N_2)M_C}{N_2M_S}, \quad (2.10)$$

ce qui permet de calculer la masse molaire du copolymère. On peut alors calculer α en utilisant par exemple l'équation (2.4) :

$$\alpha = \frac{M_{copo}x_C}{(12N_1 + 8N_2)M_C}. \quad (2.11)$$

Il est également possible de déterminer f et α sans connaître le taux de carbone de l'échantillon. La connaissance des taux de soufre et d'oxygène est suffisante, car en combinant les équations (2.5) et (2.7) avec (2.3) on obtient

$$\alpha = 1 + \frac{3M_{H_2O}}{M_S} x_S - \frac{M_{H_2O}}{M_O} x_O \quad (2.12)$$

$$\text{et } f = x_S \frac{N_1M_{PtBS} + N_2M_{PS}}{N_2[\alpha M_S + x_S(M_{PS} - \beta M_{PSSNa} - (1 - \beta)M_{PSSH})]}. \quad (2.13)$$

Il est ainsi possible de déterminer la composition des différents échantillons dont nous disposons. Ces résultats sont présentés pour l'ensemble des copolymères que nous avons utilisés dans le tableau 2.1.

Pour les copolymères deutérés, on dispose des fractions massiques de 4 éléments, et il est alors possible d'effectuer une vérification de notre description de la composition des échantillons. Pour chaque échantillon, nous avons déterminé f , α , et β en utilisant les mesures de x_C , x_S , et x_{Na} . Nous avons ensuite calculé les fractions massiques d'hydrogène correspondantes au moyen de l'équation (2.8) et comparé les résultats aux valeurs mesurées par analyse élémentaire. L'accord est remarquable : pour les copolymères 816/595_d et 543/593_d les valeurs ainsi calculées et mesurées de x_H coïncident à moins de 1% près, et pour le copolymère 679/514_d à 3.4% près.

copolymère	x_C	x_S	x_{Na}	x_H	x_O	f	α	β	$M_{(g/mol)}$	M_w/M_n
370/580[†]	.538	.09	-	-	-	.80	.824	1.*	166850	<1.1
375/1730[†]	.345	.085	-	-	-	.80	.61	1.*	390000	<1.1
8.5/150[†]	.425	.104	-	-	-	.51	.67	1.*	24700	1.08
8.5/150	.560	.087	-	-	-	.51	.867	.66*	24200	1.08
63/356	-	.121	.059	-	.283	.95	.886	.67	79200	1.04
131/764	-	.112	.053	-	.251	.80	.907	.66	158200	1.06
816/595_d	.847	.0054	.002	.090	-	.06	.972	.54	200340	1.05
543/593_d	.641	.059	.03	.073	-	.65	.902	.71	190050	1.05
679/514_d	.565	.088	.035	.068	-	1.4	.82	.55	231500	1.05

TAB. 2.1 – Les différents copolymères (N_1/N_2) et leurs compositions. Pour les copolymères non-dyalisés ([†]), les calculs prennent en compte les corrections dues aux impuretés ioniques. Les estimations de f , α , et M pour ces copolymères sont moins précises ($\pm 10\%$) à cause des fluctuations des mesures. Les valeurs de β suivies d'une étoile (*) n'ont pas été déterminées par des mesures d'analyse élémentaire. Le dernier copolymère a un taux de sulfonation $f > 1$.

Effet de la dialyse

Les mesures d'analyse élémentaire sont effectuées plusieurs fois pour chaque élément et chaque échantillon. Pour les échantillons non-dyalisés on observe des écarts assez importants d'une mesure à l'autre (jusqu'à 20% de dispersion). Ces échantillons ont un aspect granuleux, et il semble donc que les différents grains ne contiennent pas la même proportion d'eau ou d'impuretés. Les échantillon dyalisés ont un aspect cotoneux beaucoup plus homogène, et les mesures répétées d'analyse élémentaire sont compatibles entre elles. Pour tous les échantillons, ce sont des valeurs moyennes des fractions massiques mesurées qui sont reportées dans le tableau 2.1.

Le copolymère 8.5/150 existe en une version dyalisée et une version non-dyalisée. Les résultats de l'analyse élémentaire sont différents pour les deux échantillons, du fait que la version non-dyalisée contient des impuretés autres que de l'eau, et qu'une partie des Na^+ de l'échantillon dyalisé a été remplacé par des H^+ . Les deux échantillons ont le même taux de sulfonation, que l'on peut déterminer grâce à l'échantillon dyalisé. Cela permet de calculer α pour la version non-dyalisée, et d'estimer que 4% environ (en masse) du soufre qui se trouve dans l'échantillon proviennent d'impuretés et non du copolymère. Ce résultat a pu être confirmé par des mesures d'électrophorèse capillaire, que nous traitons ci-après.

Hydratation des échantillons

La plupart de ces mesures d'analyse élémentaire ont été faites aux Etats-Unis avant que les échantillons nous soient envoyés. Nous avons fait faire quelques mesures sur des échantillons que nous avons reçus, et avons pu constater que les résultats étaient en bon accord avec ceux de nos collègues américains. Les faibles écarts observés entre les différentes

mesures semblent indiquer que les échantillons contenaient un peu moins d'eau peu après leur synthèse. Il semble donc que les copolymères s'hydratent au cours du temps, mais les mesures effectuées sur des échantillons plus ou moins récents ne présentent pas d'écarts significatifs, et il semble donc que les échantillons ont une teneur maximale en eau, située autour de 10 à 15% (en masse), qu'ils atteignent rapidement.

2.2.3 Electrophorèse capillaire

Sur quelques-uns des échantillons nous avons effectué des mesures d'électrophorèse capillaire (au Service de Chimie Moléculaire, à Saclay), permettant de mesurer quantitativement la présence d'ions libres. Du sulfonate de sodium (Na_2SO_3) a été utilisé pour calibrer les mesures, et l'eau utilisée pour solubiliser les copolymère a également été testée. Nous avons ainsi étudié des solutions de copolymère 8.5/150 - dialysé et non-dialysé - dans l'eau et en microémulsion de toluène dans l'eau, ainsi que du 370/580 dans de l'eau (la solubilisation est alors partielle, comme nous l'expliquons un peu plus loin) et en microémulsion de toluène dans l'eau.

Dans tous les échantillons testés, y compris l'eau "pure", des ions Na^+ ont été détectés. L'eau utilisée provient d'un pack "milliQ+" et a une resistivité affichée de $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$. L'électrophorèse capillaire indique cependant une concentration en ions Na^+ de $1.65 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$. Cette concentration est soustraite à celle mesurée pour chaque solution afin de déterminer la quantité d'ions Na^+ provenant de l'échantillon. On détecte environ deux fois plus de Na^+ pour le 8.5/150 non-dialysé que pour la version dialysée, ce qui indique que la neutralisation des copolymère par le méthoxyde de sodium introduit des ions en excès qui sont éliminés par la dialyse. Le fait d'être dans l'eau ou dans une microlémulsion de toluène dans de l'eau ne semble pas avoir d'effet.

En utilisant les données du tableau 2.1 on peut calculer que pour le 8.5/150 dialysé on observe une cinquantaine d'ions Na^+ par chaîne, ce qui correspond aux 2/3 des contre-ions. Les contre-ions non observés sont probablement des ions H^+ . On aurait alors $\beta \approx 0.66$ ce qui semble assez réaliste puisque c'est le cas d'autres copolymères (le 63/356 et le 131/764) pour lesquels β a pu être déterminé par analyse élémentaire. Il est également envisageable qu'une partie des contre-ions reste liée au polymère et ne soit pas détectée.

Des ions soufrés ont été détectés dans les solutions de copolymères non dialysés uniquement. On peut ainsi calculer que pour le copolymère 8.5/150 non dialysé environ 4% de la masse de l'échantillon correspond à du soufre qui passe en solution sous forme ionique. Ce résultat est en accord avec les estimations faites par analyse élémentaire. Cela correspond à environ $N_2/3$ atomes de soufre en excès par chaîne.

Pour le copolymère 370/580 on mesure que l'on a environ 8×10^{-4} moles de soufre en excès (sous formes d'ions libres) par gramme d'échantillon, ce qui correspond également à environ $N_2/3$ ions soufrés par chaîne. On tient compte de ce résultat lors du calcul de la composition de l'échantillon à partir des mesures d'analyse élémentaire (présentée dans le tableau 2.1).

Pour le troisième copolymère non-dialysé, le 375/1730, on ne dispose pas de mesures

d'électrophorèse capillaire. Pour le calcul de sa composition, on considère que l'on a, comme pour les deux autres copolymères, environ $N_2/3$ atomes de soufre en excès par chaîne.

2.3 Caractérisation des copolymères

La réalisation et l'interprétation de nos expériences nécessitent la connaissance d'un certain nombre de propriétés physico-chimiques des copolymères que nous utilisons. Il nous faut par exemple trouver des solvants adaptés aux différentes situations que l'on souhaite étudier, et pour certaines expériences il est nécessaire de connaître le volume moléculaire des maillons. Il s'agit souvent de caractéristiques assez simples, mais qui ne sont pas disponibles dans la littérature ou qui dépendent du copolymère particulier considéré. Nous présentons ici comment nous les avons déterminées.

2.3.1 Solubilisation des copolymères

Le bloc hydrophile de PSS est bien-sûr soluble dans l'eau, et certainement dans la plupart des solvants polaires. Le PtBS admet la plupart des alcanes légers comme bon solvant, et peut également se solubiliser dans du toluène.

La plupart de nos copolymères ont un bloc hydrophile nettement plus long que le bloc hydrophobe, et sont ainsi soluble dans l'eau et dans les mélanges eau+éthanol et eau+méthanol. Les copolymères les plus hydrophiles (les plus dissymétriques) se dissolvent en quelques secondes, les autres demandent quelques heures, avec agitation et passage à l'étuve à 60°C. La bonne solubilisation des polymères est vérifiée par centrifugation.

Pour des raisons ... il est bon de disposer de plusieurs solvants de nature différente pour nos copolymères. Nous avons ainsi tenté de les dissoudre dans du méthanol, dans du chloroforme, dans des mélanges alcool+chloroforme et dans de l'acétone, sans succès. C'est finalement le diméthylsulfoxyde ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (DMSO) qui nous a permis de solubiliser nos copolymères dans des solutions non-aqueuses. Le DMSO est un solvant polaire qui dissout la plupart de nos copolymères. Il est miscible avec le chloroforme, et on peut en ajouter des quantités importantes (au moins jusqu'à 5 volumes de chloroforme pour un volume de DMSO) sans que les copolymères précipitent.

Les copolymères ayant un gros bloc hydrophobe (comme le 370/580 et le 679/514_d) ou un taux de sulfonation très faible (le 816/595_d) font exception. Ainsi on ne les dissout que partiellement dans l'eau ou le DMSO, même en faibles quantités (moins de 1 mg/ml) et en attendant plusieurs jours. On a néanmoins réussi à dissoudre le copolymère 370/580 dans des mélanges eau+éthanol et eau+méthanol (1 :1 en volume) en agitant et chauffant à 60°C pendant plusieurs jours, et en passant les solutions aux ultrasons (4 séries de 10 minutes). Nous avons également pu dissoudre du 370/580 dans du DMSO au bout de plusieurs semaines à 60°C, sans avoir recours aux ultrasons.

Le copolymère 816/595_d, qui est le copolymère le plus hydrophobe que nous ayons (rapport N_1/N_2 le plus élevé, et taux de sulfonation le plus faible), est le seul que nous avons

pu dissoudre dans du cyclohexane.

2.3.2 Mesures d'absorption d'ultra-violets

Un bon moyen pour déterminer la concentration d'une solution de PSS est d'effectuer des mesures d'absorption d'ultraviolets (UV).¹⁰⁹ Le spectre a une allure caractéristique avec deux bandes, l'une à 225 et l'autre à 263 nm (pic multiple), dont les hauteurs sont proportionnelles à la concentration en polymère. L'absorbance à la longueur d'onde λ (225 ou 263 nm) s'écrit

$$A(\lambda) = l \epsilon_{\lambda} c, \quad (2.14)$$

où l est l'épaisseur de la cellule en quartz contenant la solution de polymère, ϵ_{λ} le coefficient d'absorption à la longueur d'onde λ , et c la concentration de la solution en polymère. Comme ϵ_{225} et ϵ_{263} ont des valeurs très différentes, on peut couvrir une large gamme de concentration.

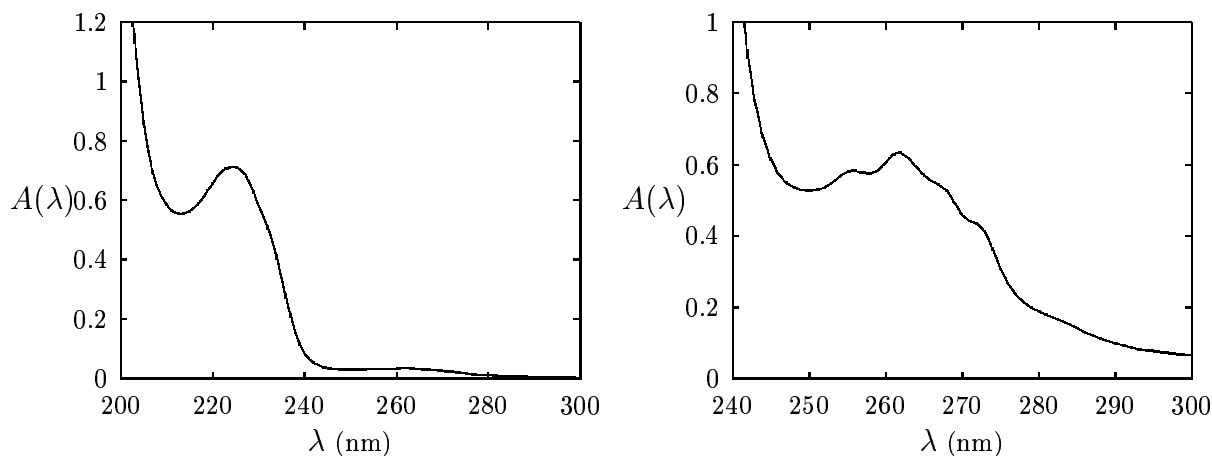


FIG. 2.2 – Absorbance d'une solution de copolymère 63/356 dans l'eau. *A gauche* : le pic à 225 nm est nettement visible. La remontée à petites longueurs d'onde est due à l'absorption des UV par le CO_2 atmosphérique dissous dans l'eau. Le pic à 263 nm est beaucoup moins intense. *A droite* : solution 20 fois plus concentrée. Le pic (multiple) à 263 nm est visible.

L'absorption des UV par le PSS est principalement due au cycle benzénique (voir figure 2.1). Le spectre du PSS est d'ailleurs très proche de celui du benzène, les différences provenant des interactions des électrons π du cycle benzénique avec les groupes chimiques voisins, le groupe SO_3^- notamment. Le PtBS qui a une structure chimique très proche de celle du PSS a lui aussi un spectre d'absorption tout à fait semblable. Ainsi les copolymères PtBS/PSS ont des spectres d'absorption UV ayant l'allure caractéristique présentée sur la figure 2.2. L'équation (2.14) est également valable pour nos copolymères, et il suffit de déterminer ϵ_{225} et ϵ_{263} pour disposer d'un outil de mesure de la concentration de nos solutions.

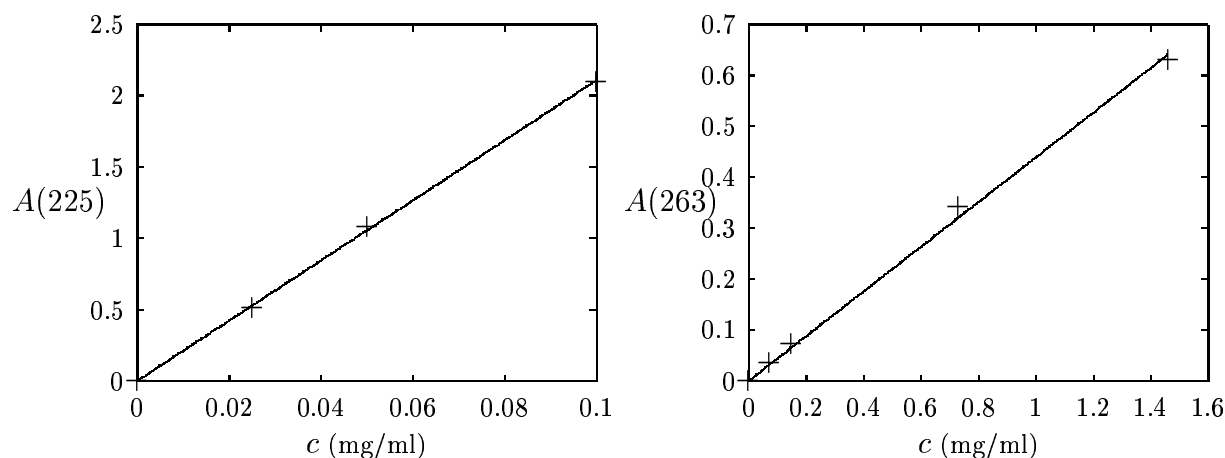


FIG. 2.3 – Calibration des coefficients d'absorption UV. *A gauche* : pour le pic à 225 nm de solutions de copolymère 8.5/150 dans l'eau. *A droite* : pour le pic à 263 nm de solutions de copolymère 63/356 dans l'eau. Les droites sont le résultat de régressions linéaires.

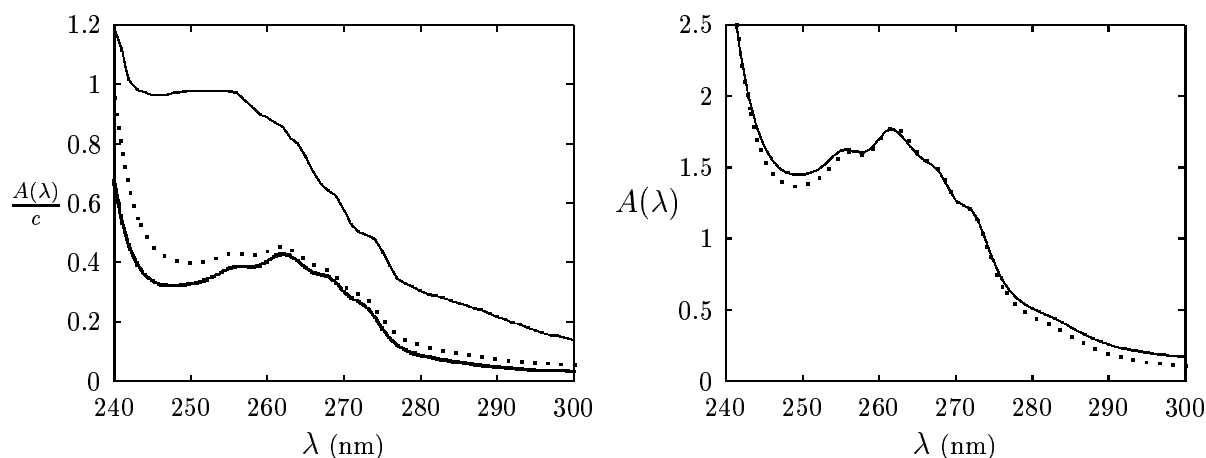


FIG. 2.4 – Effet du solvant sur l'absorbance d'une solution de copolymères. *A gauche* : solutions de copolymère 131/764 dans de l'eau (pointillés) et dans des mélange eau+éthanol (trait fin) et eau+méthanol (trait épais). Les absorbances ont été normalisées par les concentrations en copolymères c (exprimées en mg/ml). *A droite* : copolymère 63/356 dans de l'eau (pointillés) et dans une microémulsion de cyclohexane dans l'eau (trait plein). La concentration en copolymère de la microémulsion est inconnue, et son absorbance a été multipliée par un facteur 0.89 pour comparer les allures des spectres.

Les coefficients d'absorption d'un copolymères dépendent de façon complexe des coefficients d'absorption du PSS et du PtBS. Expliciter cette dépendance est difficile et il est préférable de déterminer ϵ_{225} et ϵ_{263} pour chaque copolymère, par des mesures de calibration. Il faut pour cela disposer d'une solution de concentration connue, grâce à la dissolution totale d'une quantité connue de copolymère. On peut ensuite obtenir des solutions de diverses concentrations en procédant par dilutions. En mesurant l'absorbance

à ces diverses concentrations, et en traçant $A(\lambda)$ en fonction de c , on obtient une droite de pente $l \cdot \epsilon_\lambda$ qui permet de déterminer ϵ_λ . Des exemples de calibration sont donnés sur la figure 2.3. Nous avons effectué nos mesures sur les spectromètres UV du Service de Chimie Moléculaire (Saclay), du L.U.R.E. (Orsay), et du Laboratoire Léon Brillouin (Saclay). L'accord des mesures de ces différents appareils a été vérifié.

Il est important de noter que le solvant a une influence sur le spectre d'absorption. Des différences qualitatives ont été observées pour le copolymère 131/764, selon qu'on l'ait dissous dans un mélange eau+méthanol ou eau+éthanol (voir figure 2.4). Cette observation suggère que l'absorption des UV par le cycle benzénique ne dépend pas que des groupes chimiques qui lui sont reliés chimiquement mais aussi des molécules du solvant.

Ainsi, lorsque l'on cherche à déterminer la concentration d'une solution contenant un copolymère, il faut que la calibration ait été faite pour ce copolymère dans un solvant aussi proche que possible. La fabrication d'une microémulsion s'accompagne d'une production de mousse qui contient une partie des copolymères et qui rend la microémulsion inutilisable pour une calibration. Comme on peut le voir sur la figure 2.4, il semble que les spectres des copolymères dans des microémulsions et en solution aqueuse sont très proches. Nous utilisons donc les calibrations faites dans l'eau (quand cela est possible) pour déterminer la concentration en copolymère d'une microémulsion. Pour le copolymère 370/580 qui n'est pas soluble dans l'eau, nous avons utilisé des solutions dans un mélange eau+méthanol pour effectuer la calibration.

2.3.3 Température de transition vitreuse

Selon leurs tailles et selon la température, une assemblée de chaînes peut se trouver dans un état fondu ou vitreux.¹¹⁰ Dans le premier cas les chaînes sont imbriquées de façon compacte mais peuvent bouger les unes par rapport aux autres et se réorganiser alors que dans un état vitreux les chaînes sont figées. Lors de nos expériences, le bloc polyélectrolyte de nos copolymères se trouve toujours dans l'eau, et la question de l'état des chaînes se pose plutôt pour le bloc PtBS, qui n'est parfois sans aucun solvant. Lors de la formation de micelles avec nos copolymères par exemple, il est important de savoir si le cœur de ces micelles se trouve dans un état fondu ou vitreux. Il s'agit donc de savoir si la température de transition vitreuse (notée T_g) du PtBS est au-dessus ou en-dessous de la température à laquelle on travaille pour les différentes longueurs de chaînes (N_1) dont nous disposons. La T_g d'une chaîne de PS de 44 maillons est 63°C.¹¹¹ Comme le PtBS est chimiquement assez proche du PS, on peut supposer que la T_g du PtBS est du même ordre de grandeur. Cependant, comme nos manipulations nous amènent parfois à chauffer les solutions de copolymères à 60°C, nous avons souhaité le vérifier et le préciser. Nous disposons pour cela de chaînes de PtBS de 25, 47, et 1250 maillons, synthétisées par nos collègues américains. Ces échantillons ont un aspect granuleux : le polymère le plus court se présente sous la forme d'une poudre assez fine et les autres sous la forme de petits flocons. Si on les chauffe dans des tubes en pyrex au moyen d'un bec Bunsen, on observe facilement leur liquéfaction. Nous avons placé ces trois échantillons de PtBS dans une étuve dont nous avons progressivement augmenté la température. Nous sommes allés jusqu'à une température de 80°C sans observer de changement d'état.

Il semble donc que les blocs de PtBS de nos copolymères (à l'exception éventuelle du plus court - le 8.5/150) se trouvent dans un état vitreux tout au long des expériences et des manipulations que nous avons réalisées.

2.3.4 Volumes moléculaires

Les densités de fondus de PS, de PSS, et de PtBS sont connues, et il est donc possible de déterminer le volume moléculaires de ces différents monomères à l'état liquide. Cependant, pour traiter nos expériences il nous faut connaître la densité électronique ou la densité de longueur de diffusion neutronique de nos chaînes en présence de solvant, et c'est donc le volume occupé par les monomères de chaînes en solution qui nous importe. Ces volumes moléculaires peuvent être déterminés par des expériences de densimétrie,¹¹² dont nous présentons ici le principe.

Le densimètre que nous avons utilisé se trouve au Service de Chimie Moléculaire (Saclay). Il calcule la masse volumique d'une solution donnée avec une grande précision, en mesurant la fréquence de ses oscillations dans un tube. Le calcul repose sur le fait que la fréquence propre d'une masse m attachée à un ressort de raideur k s'écrit $\nu_0 = (1/2\pi)(k/m)^{1/2}$. Si la masse considérée est un récipient fermé de volume V et de masse M contenant un fluide de masse volumique ρ , cela donne $\nu_0 = (1/2\pi)[k/(M + V\rho)]^{1/2}$. Il est donc possible, après un bon étalonnage de l'appareil, de déterminer la densité d'un fluide en mesurant la fréquence de ses oscillations.

La solution est composée de solvant de masse molaire M_1 et de volume molaire V_1 connus, et d'un soluté de masse molaire M_2 connue et de volume molaire V_2 inconnu. On peut déterminer V_2 en mesurant la masse volumique ρ de solutions de différentes fractions massiques x en soluté. En effet, on peut calculer que pour tout x

$$\frac{V_2}{M_2} = \frac{1}{\rho_0} + \frac{1}{x} \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0} \right) , \quad (2.15)$$

où $\rho_0 = M_1/V_1$ est la masse volumique du solvant seul.

Cela signifie que la courbe $1/\rho = f(x)$ est une droite, et qu'en notant p sa pente on peut écrire

$$V_2 = M_2 \left(\frac{1}{\rho_0} + p \right) . \quad (2.16)$$

On a ainsi mesuré la densité de solutions de PtBS de 25 maillons dans du cyclohexane. Le résultat de ces mesures est présenté sur la figure 2.5, et cela donne $p = -0.266(\pm 3.6\%)$ ce qui donne un volume moléculaire de $271 \text{ \AA}^3/\text{maillon}$. Ce résultat est proche du volume moléculaire du PtBS fondu, qui est de $280 \text{ \AA}^3/\text{maillon}$.

Nous avons également déterminé le volume moléculaire du PSSNa dans l'eau, en utilisant un polymère de 243 maillons et de taux de sulfonation très proche de 1, également synthétisé par nos collègues chimistes aux Etats-Unis. Nous obtenons un volume de $198 \text{ \AA}^3/\text{maillon}$, ce qui est sensiblement plus qu'en fondu o un maillon de PSSNa occupe un volume de 180 \AA^3 . D'autres mesures sur des solutions aqueuses¹¹³ aboutissent cette même valeur de $180 \text{ \AA}^3/\text{maillons}$ pour le PSSNa dans l'eau, et très légèrement plus

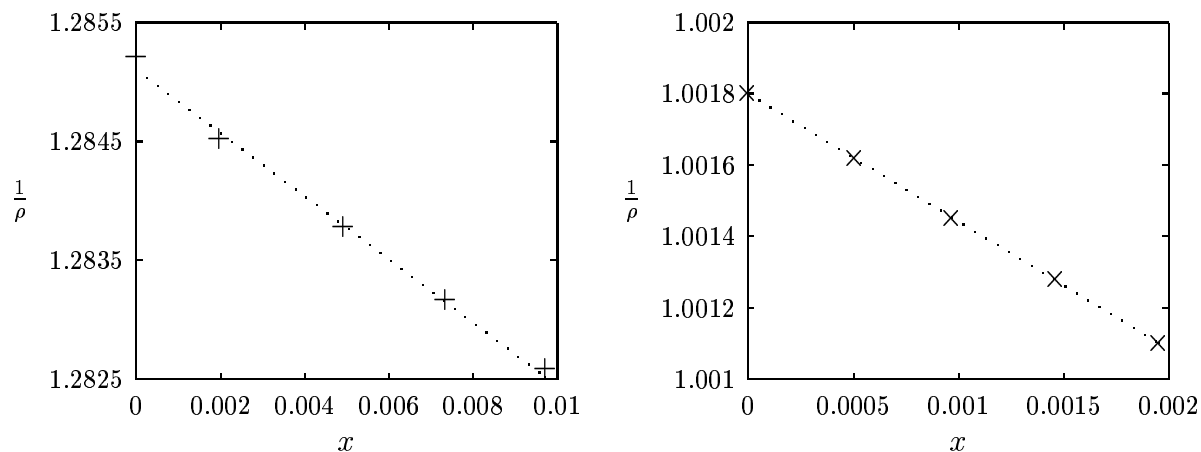


FIG. 2.5 – Résultats de mesures de densimétries ($1/\rho$ est en ml/g). *A gauche* : sur des solutions de PtBS dans du cyclohexane. *A droite* : sur des solutions aqueuses de copolymère 63/356. Les droites en pointillés sont les résultats d'ajustements des données par des fonctions affines.

($183 \text{ \AA}^3/\text{maillon}$) pour le PSSH dans l'eau. Il semble que nous surestimions le volume moléculaire du PSSNa dans l'eau : les échantillons de PSSNa sont très hydroscopiques, et leur teneur en eau est susceptible d'augmenter au cours du temps, induisant une surestimation des fractions massiques et donc une surestimation du volume moléculaire. Nous considérons par la suite que les maillons de PSSNa occupent le même volume en solution aqueuse qu'en fondu.

Lorsque nos copolymères sont en solution aqueuse leur bloc PtBS est dans un état vitreux. Connaissant le volume moléculaire du PSSNa dans l'eau, il est en principe possible de déterminer le volume moléculaire du PtBS vitreux en effectuant des mesures de densimétrie sur des solution de copolymères. Cependant une telle estimation est assez imprécise. D'une part, les doutes que l'on peut avoir sur la valeur exacte du volume moléculaire du PSSNa dans l'eau sont multipliés par les grandes valeurs de N_2 . D'autre part, les copolymères dont nous disposons ne sont pas entièrement sulfonés, ce qui rend l'estimation du volume des blocs hydrophiles plus hasardeuse.

Cependant, en mesurant la densité de solutions de copolymère 63/356 (voir figure 2.5) qui est sulfoné à 95%, et en considérant que le PSSNa et le PSSH occupent un volume de $180 \text{ \AA}^3/\text{maillon}$, on peut estimer que le PtBS vitreux a un volume de $326 \text{ \AA}^3/\text{maillon}$, ce qui est nettement plus qu'en fondu.

2.4 Bilan

Nous disposons d'une gamme assez large de copolymères PtBS/PSSNa. Ils sont globalement dissymétriques, en faveur de la chaîne hydrophile qui est parfois beaucoup plus longue que le bloc hydrophobe. Nous disposons aussi de copolymères dont le bloc hydro-

phile est deutéré, et ceux-là sont nettement plus symétriques, voire plus long du côté hydrophobe.

Les copolymères sont monodisperses et leurs taux de charge sont généralement très élevés, à deux exceptions près. Les échantillons contiennent pour seule impureté environ 10% d'eau à l'exception des plus anciens, qui n'ont pas été dialysés et qui contiennent également quelques impuretés ioniques, en quantités raisonnables.

Pour chacun de ces copolymères, nous disposons d'une calibration propre d'absorption d'ultra-violets, permettant de déterminer la concentration d'une solution inconnue. Les volumes moléculaires des maillons de *tert*-butylstyrène dans le cyclohexane et des maillons de styrènesulfonate dans l'eau ont pu être mesurés. Enfin, nous connaissons plusieurs mélanges de natures différentes dans lesquels nos copolymères peuvent être dissous.

Chapitre 3

Monocouche à l'interface eau-air

Une des configurations les plus simples que l'on puisse envisager pour une assemblée de copolymères diblocs est une organisation en monocouche à la surface de l'eau. Dans cette situation les blocs hydrophobes minimisent leurs contacts avec les molécules d'eau en se situant en surface, où ils sont effondrés sur eux-mêmes. Ainsi les chaînes neutres ancrent les copolymères à l'interface et les chaînes chargées peuvent former une brosse dans l'eau.

Cette situation présente de nombreux avantages pour étudier les brosses chargées et tester leurs modèles théoriques, notamment du fait que l'on peut faire varier continûment la densité d'une même brosse et mesurer directement la pression de surface. Mais cela s'accompagne de quelques complications et des interrogations peuvent subsister quant à la formation de la brosse (est-on bien dans la situation décrite ci-dessus ?) et son comportement à haute pression (les copolymères restent-ils à l'interface ?).

Nous expliquons ici comment nous avons préparé des monocouches de copolymères et comment nous avons étudié leurs propriétés thermodynamiques par des mesures d'isothermes. Afin de connaître la structure de ces monocouches nous avons effectué des mesures de réflectivité de neutrons. Nous en présentons le principe ainsi que les profils de densité que nous avons ainsi déterminés.

3.1 Etude des isothermes des monocouches

Comme on l'a vu dans le premier chapitre, un moyen couramment utilisé pour étudier des monocouches de tensioactifs est l'étude de leurs isothermes, c'est-à-dire que l'on mesure leur pression de surface en fonction de leur aire moléculaire. Cette technique permet d'étudier les propriétés thermodynamiques de la monocouche et permet notamment d'observer ses transitions de phase. Souvent utilisée pour étudier des monocouches de petits tensioactifs, cette technique est depuis peu appliquée aux monocouches de copolymères amphiphiles,^{52, 114} et F. Dubreuil a largement détaillé les intérêts et les limites de cette méthode pour des monocouches de copolymères de PtBS/PSSNa au cours de sa thèse.¹¹⁵ Nous avons collaboré à ce travail dont nous rappelons ici quelques résultats complétés par des isothermes de copolymères et quelques observations propres à notre étude.

3.1.1 Formation des monocouches

Les monocouches sont formées en dissolvant les molécules de tensioactifs dans un solvant que l'on appelle "solvant d'étalement", puis en déposant une certaine quantité de la solution ainsi obtenue à la surface de l'eau. Afin de minimiser la quantité de tensioactifs qui passe en solution dans l'eau la solution est déposée très délicatement, goutte par goutte à l'aide d'une microseringue.

Le solvant d'étalement utilisé est un paramètre essentiel pour la bonne formation d'une monocouche avec un minimum de pertes de tensioactifs en volume. En effet, un solvant adéquat pour cette opération doit répondre à un certain nombre d'exigences. Tout d'abord et bien évidemment, le solvant d'étalement doit solubiliser les tensioactifs. Il est ensuite souhaitable que la solution s'étale bien à la surface de l'eau, et qu'elle ne soit pas hydrosoluble afin qu'une fraction des gouttes ne se mélange pas à l'eau de la sous-phase. Enfin, pour étudier la monocouche seule à l'interface il est nécessaire que le solvant d'étalement disparaisse une fois la monocouche formée, et il est donc préférable que le solvant d'étalement soit volatil.

Pour nos copolymères de PtBS/PSSNa le solvant d'étalement utilisé jusqu'à notre étude était un mélange eau+éthanol ou eau+méthanol, permettant d'obtenir une population significative de copolymères à l'interface, que l'on peut observer de diverses manières.¹¹⁵ Cependant il semble inévitable qu'une fraction importante des copolymères ainsi déposés passent en solution dans l'eau, et la quantité de tensioactifs par unité d'interface est alors inconnue. Il semblait donc important de trouver un solvant d'étalement non-miscible dans l'eau.

Le chloroforme est un bon candidat pour jouer le rôle de solvant d'étalement : les gouttes s'étalent bien à la surface de l'eau et le chloroforme s'évapore rapidement, sans se solubiliser dans l'eau. Pour de nombreux tensioactifs courts, comme l'acide béhénique par exemple, le chloroforme est couramment utilisé pour former des monocouches. Nos copolymères ne sont en revanche pas solubles directement dans le chloroforme, et c'est le DMSO (diméthylsulfoxyde - cf. chapitre 2) qui nous a permis de résoudre ce problème : on peut dissoudre nos copolymères dans le DMSO puis y ajouter du chloroforme en quantités importantes, de façon à rendre la solution d'étalement le moins miscible possible avec l'eau. On peut ainsi espérer que la quasi-totalité des copolymères déposés reste à la surface de l'eau.

3.1.2 Configurations possibles de la monocouche

Le cas "idéal" pour notre étude est celui décrit en introduction où les blocs neutres des copolymères sont effondrés sur eux-mêmes à la surface de l'eau, et où les blocs chargés forment une brosse que l'on peut confronter aux modèles théoriques que l'on souhaite tester (décrits dans le premier chapitre). Les blocs neutres occupent alors de très faibles volumes et ne peuvent interagir qu'à des aires moléculaires beaucoup plus faibles que celles que nous étudions. La pression de surface est alors entièrement due aux interactions entre polyélectrolytes, et les blocs neutres ont pour seul rôle d'ancrer les copolymères à

l'interface. Cette situation est illustrée sur la figure 3.1-a.

Cela suppose que les blocs hydrophobes sont en situation de mauvais solvant, et donc que le solvant d'étalement a totalement disparu. Dans le cas contraire les chaînes neutres peuvent être gonflées par des restes de solvant et occuper un volume plus important. Elles interagissent donc à des aires moléculaires plus élevées et contribuent alors à la pression de surface (figure 3.1-b). Ce cas de figure ne peut être exclu dès qu'il s'agit de chaînes assez longues et d'un solvant peu volatil, comme le DMSO.

La condensation des contre-ions neutralise une partie des maillons du bloc hydrophile et les rend hydrophobes. Ces maillons sont donc attirés par l'interface et peuvent conduire à une adsorption du polyélectrolyte, surtout si le taux de sulfonation est faible¹¹⁶ comme pour le 8.5/150 par exemple. On a alors une distribution de boucles et d'extrémités libres au sein de la monocouche, comme illustré sur la figure 3.1-c.

Ce cas est à rapprocher d'observations expérimentales où la brosse de polyélectrolytes contient une région plus dense près de la surface.^{52,53} Cette situation est illustrée sur la figure 3.1-d et a été interprétée comme résultant d'une interaction attractive entre les maillons du bloc hydrophile et ceux du bloc neutre. Le bloc hydrophobe des copolymères utilisés pour cette expérience était un poly(éthyl-éthylène) qui est fluide à température ambiante, et comportait un nombre de maillons plus élevé que le bloc chargé. Une telle situation semble moins probable avec des copolymères tels que ceux que nous utilisons.

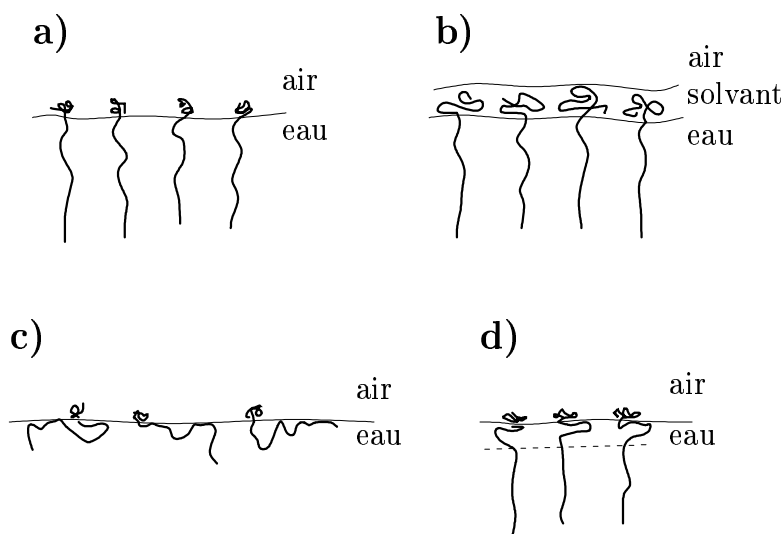


FIG. 3.1 – Configurations possibles des copolymères déposés à la surface de l'eau. Les charges et les contre-ions ne sont pas représentés. a) cas "idéal" où les blocs neutres sont effondrés sur eux-mêmes et les blocs chargés forment une brosse. b) cas où il reste du solvant d'étalement qui gonfle les blocs neutres. c) cas où les polyélectrolytes s'adsorbent à l'interface. d) cas où les maillons du bloc chargé sont attirés par le bloc neutre, formant ainsi une couche plus dense près de l'interface.

3.1.3 Mesure de la pression de surface

La tension de surface est mesurée au moyen d'une lame de Wilhelmy. Il s'agit d'une lame rectangulaire verticale partiellement immergée dans l'eau, retenue par un dynamomètre qui mesure la force tirant la lame vers le bas. Outre la réaction du dynamomètre, celle-ci est soumise à son propre poids, à la poussée d'Archimède due à son immersion partielle dans l'eau, et à la tension de l'interface qui la tire vers le bas. Le poids et la poussée d'Archimède sont considérés constants et indépendants de la quantité de tensioactifs qu'il peut y avoir à l'interface. La force subie de la part de l'interface dépend de l'angle de contact de celle-ci sur la lame. En utilisant pour la lame un matériaux très hydrophile comme du papier filtre, on annule cet angle de contact.

On étalonne la mesure de la force subie par la lame par une mesure à l'interface eau-air "nue", c'est-à-dire sans tensioactif, et par une mesure hors de l'eau, sans contact avec la moindre interface. Ainsi lorsque la lame est en contact avec une interface contenant des tensioactifs, on mesure directement la différence $\gamma - \gamma_0$, γ étant la tension de surface de l'interface considérée et γ_0 la tension de surface de l'interface eau-air nue. On mesure donc directement la pression de surface, notée Π .

Les dynamomètres que l'on utilise ont en principe une stabilité dans leur mesure de l'ordre de 1 mN/m sur 24 heures. Leur support est fixé au chassis de la cuve et leur hauteur peut être réglée mais demeure inchangée au cours de la mesure d'une isotherme (quelques heures). La mesure est donc très sensible à d'éventuelles variations du niveau de l'eau durant ce laps de temps. Il a été vérifié que l'évaporation de l'eau ne perturbe pas significativement la mesure de la pression de surface sur des durées de l'ordre d'une heure.¹¹⁵

Par ailleurs, l'adsorption de copolymères sur la lame de Wilhelmy est a priori possible et constitue une perturbation potentielle de la mesure de la tension de surface. Ce point a également été étudié¹¹⁵ et une telle adsorption, si elle existe, ne semble pas avoir d'effet mesurable sur la pression de surface.

3.1.4 Etude des isothermes

Cuves de Langmuir

Les cuves de Langmuir utilisées pour les mesures d'isothermes ont été spécialement conçues pour étudier des interfaces liquide-liquide (eau-alcane par exemple) par des techniques de diffusion et de réflexion de rayons X ou de neutrons. Elles sont présentées en détail dans le chapitre suivant. Les barrières se déplacent dans les deux sens à la surface de l'eau par l'intermédiaire d'un moteur dont on peut régler la vitesse. L'aire de la surface délimitée par les barrières est mesurée par un potentiomètre.

L'eau dans la cuve est en contact avec du verre dépoli et, dans une des deux cuves utilisées, avec des wafers de silicium. Les barrières sont des réglettes de verre dépoli dont toutes les faces sont recouvertes de téflon sauf celle en contact avec l'eau. Toutes les pièces des cuves sont nettoyées à l'alcool et à l'acétone, puis à l'acide nitrique avant d'être abondamment rincées avec de l'eau dé-ionisée. La propreté de la cuve utilisée, et notamment

l'absence d'impuretés tensioactives, est contrôlée en effectuant des mesures d'isothermes de l'acide béhénique, dont les transitions de phase ont lieu pour des aires moléculaires et des tensions de surfaces précises et très sensibles à la présence d'impuretés à l'interface. Un exemple montrant l'effet des impuretés sur l'isotherme de l'acide béhénique est donné sur la figure 3.2.

Lorsque la cuve est propre on peut effectuer plusieurs séries d'isothermes sans avoir à refaire le nettoyage complet décrit précédemment. La monocouche est alors aspirée avec une pipette Pasteur reliée à une pompe à vide, et la cuve est rincée plusieurs fois à l'eau avant de déposer la monocouche suivante, sans qu'il y ait de pollution notable.

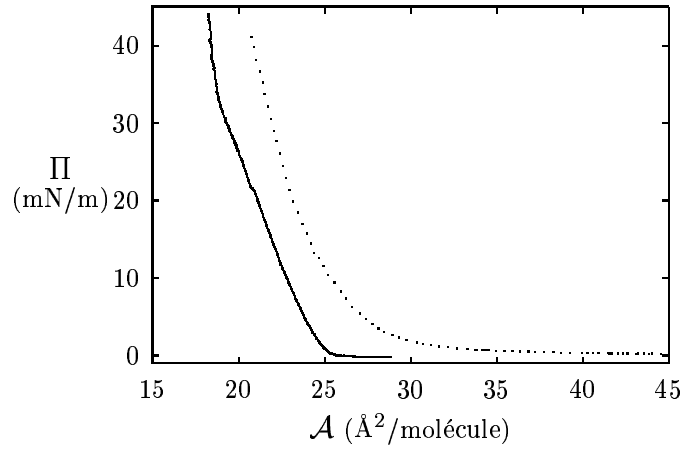


FIG. 3.2 – Isothermes d'acide béhénique. *En trait plein* : la cuve est propre et on reconnaît les transitions de phase caractéristiques. *En pointillés* : l'isotherme a une allure inhabituelle, indiquant que la cuve est polluée.

Equilibre des monocouches

Le temps de mise à l'équilibre d'une monocouche de copolymères peut être longs,¹¹⁷ de l'ordre de plusieurs heures voire plusieurs jours. Cela peut être directement observé en mesurant la pression de surface d'une monocouche comprimée à une aire moléculaire donnée et en suivant son évolution au cours du temps (figure 3.3). Pour des pressions de surface supérieures à 5 mN/m environ, on observe une chute de cette pression qui peut être décrite par une somme de deux exponentielles, les constantes de temps étant respectivement de l'ordre d'une dizaine de minutes et d'une heure.¹¹⁵ Il semble donc que les copolymères se réorganisent suivant différents mécanismes afin de répartir les contraintes appliquées lors de la compression. Une désorption de maillons adsorbés suivie d'une organisation en brosse des polyélectrolytes pourrait expliquer une telle relaxation en deux temps.

Cette relaxation de la monocouche a des effets sur les isothermes, qui ne sont pas réversibles

et qui dépendent de la vitesse de compression. Cependant, comme on peut le voir sur la figure 3.3 les isothermes sont reproductibles et se superposent bien après que l'on ait effectué un premier cycle compression-expansion. Cela indique que l'on ne perd pas de copolymères dans la sous-phase lors de la compression, pour peu que l'on reste ne comprime pas trop la monocouche.

Afin d'étudier les isothermes plus en détail, il est nécessaire de se placer dans une situation de "quasi-équilibre" où la première relaxation a eu lieu au sein de la monocouche. On peut pour cela effectuer des isothermes point par point, en comprimant la monocouche à une vitesse de l'ordre de $-7 \text{ \AA}^2/\text{s}$ et en la laissant relaxer pendant une vingtaine de minutes à chaque aire moléculaire, ou effectuer des isothermes à des vitesses de compression de $-0.7 \text{ \AA}^2/\text{s}$. Ces deux méthodes donnent des résultats comparables.

De telles isothermes demandent des temps de compression de l'ordre de 15 heures, après avoir effectué un premier cycle compression-expansion. Ces temps ne sont pas compatibles avec des expériences dont la durée est limitée, comme c'est le cas pour les mesures de réflectivité de neutrons (que nous présentons plus loin dans ce chapitre) pour lesquelles on dispose généralement du faisceau et du détecteur pendant quelques jours. Nous avons donc axé nos études d'isothermes sur des vitesses de compression compatibles avec ces expériences. Les isothermes que nous présentons sont réalisées avec des vitesses de compression allant de -4 à $-10 \text{ \AA}^2/\text{s}$, ce qui est environ 10 fois plus rapide que pour des isothermes de quasi-équilibre.

Cependant lors d'une expérience de réflectivité de neutrons la monocouche passe plusieurs heures à la même aire moléculaire (le temps des réglages et de l'acquisition des données). Elle peut alors relaxer et on est proche de la situation des isothermes tracées point par point.

Effet du solvant d'étalement

L'étude des isothermes permet de comparer les proportions de copolymères déposés restant à l'interface selon le solvant d'étalement utilisé. Sur la figure 3.4 nous présentons des isothermes de monocouches de copolymère 8.5/150 déposées avec différents solvants d'étalement. Comme une proportion inconnue de copolymère peut passer en solution dans l'eau on ne connaît pas la véritable aire moléculaire de ces monocouches, et on calcule donc une aire moléculaire "apparente" qui correspond à l'aire disponible divisée par la quantité de copolymères déposés. Elle est donc inférieure à la véritable aire moléculaire. En supposant que la variation de la pression surfacique ne dépend pas de la nature du solvant d'étalement mais seulement de l'aire moléculaire véritable dans la monocouche, on peut considérer que les décalages d'isothermes en fonction du solvant utilisé sont dus à des écarts plus ou moins importants entre les aires moléculaires apparente et véritable. Ainsi plus une isotherme est décalée vers les petites valeurs de \mathcal{A} plus la proportion de copolymères restant à l'interface est faible. En comparant les isothermes de la figure 3.4, on voit que le chloroforme joue un rôle déterminant pour limiter les pertes de copolymère en volume, et on peut estimer que l'on a environ 50 fois plus de copolymères qui restent à l'interface si l'on utilise un mélange DMSO+chloroforme plutôt que du DMSO ou un

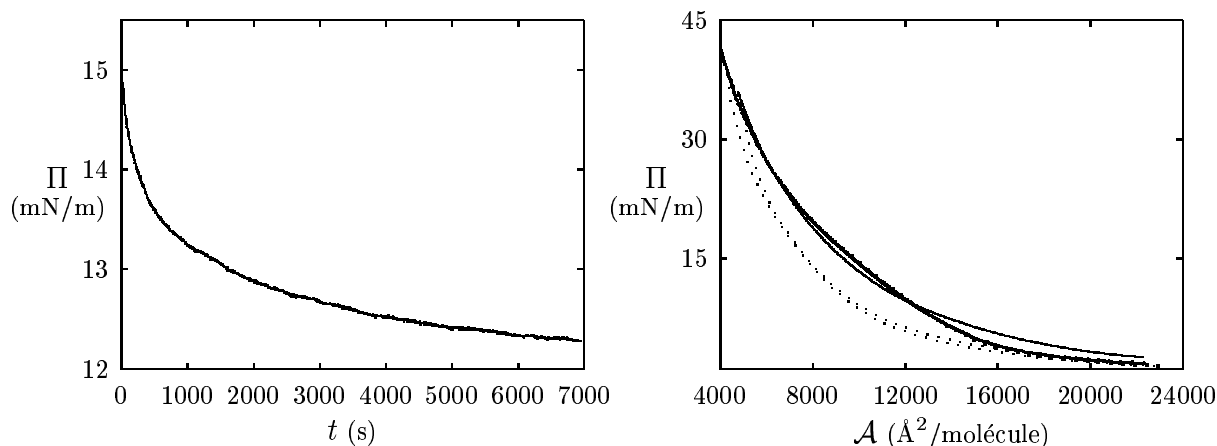


FIG. 3.3 – Stabilisation de la pression de surface au sein d'une monocouche. *A gauche* : évolution de la pression au cours du temps dans une monocouche de copolymère 8.5/150, à aire moléculaire constante. *A droite* : isothermes d'une monocouche de copolymère 131/764 subissant plusieurs cycles compression-expansion. Les expansions sont en pointillés, la première compression est en trait plein fin, la deuxième compression est en trait plein épais et la troisième compression est en gros pointillés (quasiment superposée à la deuxième compression).

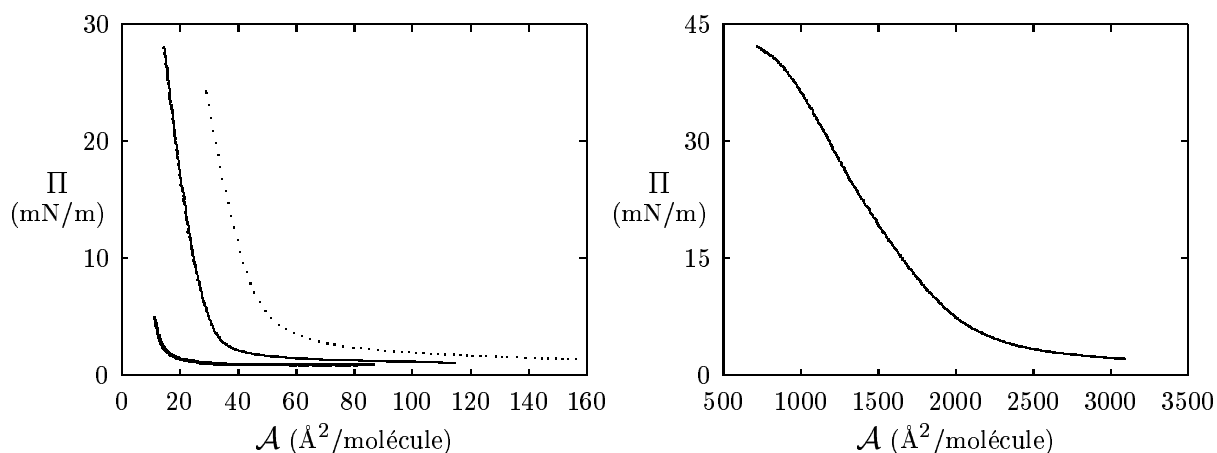


FIG. 3.4 – Isothermes du copolymère 8.5/150 pour différents solvants d'étalement. L'aire moléculaire \mathcal{A} est une aire moléculaire apparente, calculée en supposant que tous les copolymères déposés restent à l'interface. *A gauche* : Le copolymère a été dissous dans un mélange équivolume eau+éthanol (trait épais), dans un mélange équivolume DMSO+éthanol (trait fin), et dans du DMSO pur (pointillés). *A droite* : Le copolymère a été dissous dans un mélange équivolume DMSO+chloroforme.

mélange eau+éthanol comme solvant d'étalement.

Nous avons également étudié des monocouches déposées avec des mélanges DMSO+chloroforme contenant une plus grande proportion de chloroforme, allant jusqu'à 5 volumes de chloroforme pour un volume de DMSO. La proportion de chloroforme n'a pas d'effet notable sur la position des isothermes mesurées.

Cet effet du solvant a également été observé pour les autres copolymères. Pour les diverses expériences que nous avons effectuées sur des monocouches de copolymères, nous avons toujours utilisé des mélanges DMSO+chloroforme comme solvant d'étalement.

En faisant une étude systématique des isothermes de différents copolymères avec des vitesses de compression très faibles, on peut observer une transition de régime pour les monocouches déposées avec un mélange DMSO+chloroforme¹¹⁵ : à grande aire moléculaire les isothermes sont compatibles avec une loi $\Pi \propto \mathcal{A}^{-1}$ alors qu'à plus petite aire la pression augmente plus rapidement avec la compression. Ces deux régimes de variation de pression sont compatibles avec ce que l'on peut calculer pour les régimes osmotiques et effondré de la brosse de polyélectrolytes.

Cependant les isothermes des monocouches déposées avec un mélange eau+méthanol ne présentent pas cette transition. Il semble donc possible que le solvant d'étalement modifie la configuration adoptée par les chaînes à l'interface. La transition observée avec le mélange DMSO-chloroforme comme solvant d'étalement pourrait par exemple résulter d'une interaction entre les blocs neutres due à du solvant résiduel (situation représentée sur la figure 3.1-b) plutôt que d'un changement de régime de la brosse chargée.

Comportement général des monocouches comprimées

Les isothermes mesurées pour les différents copolymères ont toutes la même allure générale. A part l'éventuelle transition entre les régimes osmotique et effondré décrite dans le paragraphe précédent, les isothermes ont un aspect très régulier et ne présentent pas de transition de phases. Cette caractéristique semble assez générale pour des monocouches de polyélectrolytes forts (ou quaternisés) et les différencie des monocouches de polyacides¹¹⁴ ou de tensioactifs courts. Des ruptures de pente des isothermes ont néanmoins été observées expérimentalement par H. Ahrens et ses collaborateurs^{52,53} pour des monocouches de copolymères diblocs chargés correspondant à la figure 3.1-d. Il est cependant difficile de parler d'une réelle transition de phase de la brosse chargée et il semble plutôt que le changement de régime observé corresponde à un recouvrement des blocs neutres ou des maillons chargés de la couches plus dense située sous l'interface.

A haute compression on observe une saturation de la pression de surface, à des valeurs allant de 30 à 55 mN/m selon les copolymères (voir figure 3.5). La monocouche commence alors à perdre des copolymères et l'on ne pourra pas reproduire l'isotherme mesurée en effectuant une expansion suivie d'une nouvelle compression. Dans ces gammes élevées de pression, la mesure par la lame de Wilhelmy est peu fiable car celle-ci est souvent inclinée, indiquant une rigidité importante de la surface. Dans certaines conditions on peut observer à l'œil nu des lignes parallèles aux barrières qui strient la surface de l'eau, et une étude plus poussée révèle qu'il peut y avoir des déformations importantes de l'interface.^{115,118}

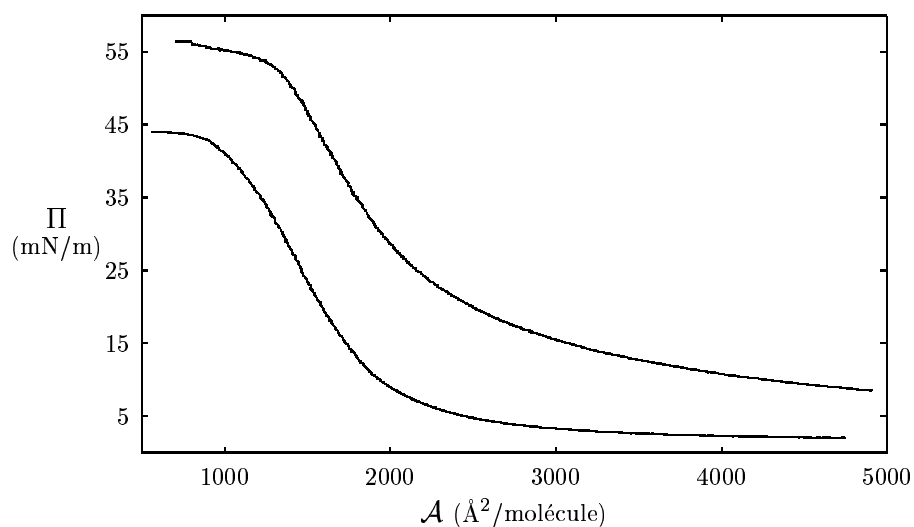


FIG. 3.5 – Allure typique de saturation de la pression aux basses aires moléculaires dans les isothermes. Il s'agit ici de monocouches de copolymères 8.5/150 (isotherme du bas) et 63/356 (isotherme du haut).

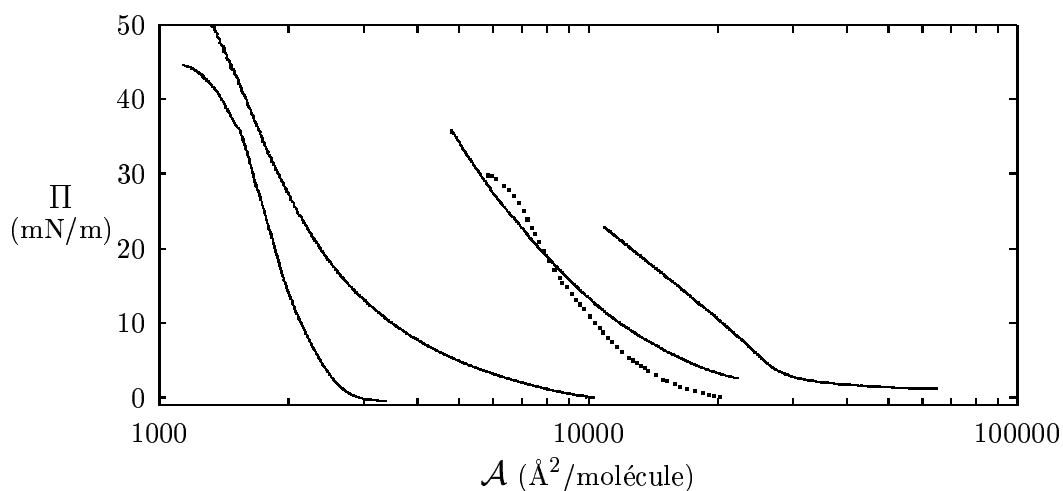


FIG. 3.6 – Isothermes de différents copolymères. Ces isothermes sont mesurées lors de la première compression de la monocouche, à des vitesses de l'ordre de $-10 \text{ Å}^2/\text{s}$. De gauche à droite : monocouches de copolymères 8.5/150, 63/356, 370/580 (pointillés), 131/764 et 375/1730.

Comparaisons des isothermes

Pour les différents copolymères que nous avons étudiés en monocouche à l'interface eau-air, les isothermes ont certes des allures semblables mais dans des gammes d'aires moléculaires très différentes, comme on peut le voir sur la figure 3.6. Il s'agit d'isothermes mesurées à des vitesses de compression assez rapides qui ne sont donc pas des isothermes de quasi-équilibre, mais qui permettent de comparer les gammes de pressions et d'aires moléculaires explorées par les différentes monocouches. On voit ainsi que plus la chaîne polyelectrolyte est longue et plus la pression augmente pour des aires moléculaires élevées. Les isothermes des copolymères 131/764 et 370/580 sont dans la même gamme d'aire moléculaire, et elles se croisent. Cela semble indiquer qu'à grande aire moléculaire l'interaction entre les blocs chargés domine mais qu'à plus petite aire moléculaire les blocs neutres interagissent, ce qui semble possible s'il reste du solvant d'étalement pour gonfler les blocs hydrophobes. En effet, on peut calculer que des blocs de PtBS de 370 maillons ont un rayon de Flory de l'ordre de 90 Å en bon solvant, et interagiraient alors à des aires moléculaires de l'ordre de 8000 Å²/molécule ce qui est compatible avec la position du croisement des isothermes.

3.2 Structure de la brosse chargée

L'étude des isothermes nous renseigne sur la thermodynamique de la monocouche mais ne donne pas d'information directe sur sa structure. En ce sens des expériences de diffusion ou de réflexion de rayonnement (rayons X ou neutrons) sont tout à fait complémentaires car elle permettent d'étudier directement les structures formées à une échelle moléculaire. La réflexion des neutrons est particulièrement adaptée à la situation qui nous concerne¹¹⁹ et nous commençons par en présenter les principes généraux. Nous décrivons ensuite les expériences que nous avons réalisées et discutons des résultats ainsi obtenus.

3.2.1 La réflexion des neutrons

Nous décrivons brièvement l'interaction des neutrons avec la matière¹²⁰ et cette description peut également servir d'introduction à d'autres expériences utilisant les neutrons, comme les expériences de diffusion aux petits angles présentées dans le chapitre 5. Nous traitons ensuite plus précisément le cas de la réflexion, et notamment celui de la réflexion sur une multicouche¹²¹ car c'est le modèle que nous appliquons aux brosses de polyelectrolytes étudiées.

Interaction des neutrons avec la matière

Soit un neutron libre de masse m et d'énergie E_0 . On lui associe une longueur d'onde λ et un vecteur d'onde \vec{k}_0 de module $k_0 = 2\pi/\lambda$. Son énergie s'écrit alors $E_0 = \hbar^2 k_0^2 / 2m$, où $\hbar = h/2\pi$ et h est la constante de Planck.

La fonction d'onde ψ du neutron soumis à un potentiel d'interaction V vérifie l'équation de Schrödinger

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + (E - V) \psi = 0 , \quad (3.1)$$

E étant l'énergie du neutron en présence du potentiel.

Interaction avec un atome

Le neutron interagit avec un atome principalement par interaction nucléaire forte et par interaction entre moments magnétiques. Par cette dernière le neutron interagit avec le noyau et les électrons de l'atome, et constitue un puissant moyen d'investigation des propriétés magnétiques des matériaux. Cet aspect sort du cadre de notre étude, et pour les matériaux que nous considérons la diffusion des neutrons est essentiellement due à l'interaction forte avec les noyaux. Cette interaction peut être considérée ponctuelle et isotrope et on peut la décrire dans le cadre de l'approximation de Born par le pseudo-potentiel de Fermi :

$$V(\vec{r}) = b \frac{2\pi\hbar^2}{m} \delta(\vec{r}) , \quad (3.2)$$

\vec{r} étant la position du neutron, δ la fonction de Dirac et b la longueur de diffusion, qui est un nombre complexe dépendant du noyau sur lequel le neutron diffuse et de son spin. La section efficace de diffusion peut alors s'écrire

$$\sigma_{\text{diff}} = 4\pi \langle |b|^2 \rangle , \quad (3.3)$$

la moyenne statistique étant effectuée sur les états de spin du noyau et du neutron. La partie imaginaire de la longueur de diffusion b rend compte de l'absorption du neutron. Celle-ci étant négligeable pour les noyaux qui nous concernent, nous considérons b comme réel.

Diffusion par un matériau

Lorsque des neutrons sont diffusés par un matériau la moyenne statistique est étendue aux différents noyaux, et la distribution aléatoire des spins (et éventuellement des isotopes) au sein du matériau donne lieu à une contribution dite "incohérente" de la diffusion. En effet, en l'absence de polarisation la section efficace de diffusion peut s'écrire

$$\sigma_{\text{diff}} = 4\pi \langle b \rangle^2 + 4\pi (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) , \quad (3.4)$$

le premier terme correspondant à la *diffusion cohérente*, et le second à la *diffusion incohérente*. La diffusion cohérente dépend de la position des noyaux, ce qui se traduit par une dépendance angulaire de l'intensité diffusée qui permet d'obtenir des informations

sur la structure du milieu diffusant. En revanche, la diffusion incohérente est isotrope et ne contient aucune information structurale. Elle s'apparente à un bruit de fond que l'on cherche à réduire le plus possible, par exemple en choisissant des isotopes appropriés des noyaux constituant le milieu étudié. Ainsi par exemple la diffusion incohérente est beaucoup plus faible pour le deutérium que pour l'hydrogène, ce qui conduit souvent à utiliser des produits deutérés lors d'expériences de diffusion ou de réflexion de neutrons.

Pour caractériser plus clairement la diffusion par un isotope donné on sépare ces deux contributions en considérant deux longueurs de diffusion : une longueur de diffusion cohérente (qui est la longueur de diffusion moyenne) et une longueur de diffusion incohérente (qui est l'écart-type de la longueur de diffusion). Dans la suite b désignera la longueur de diffusion cohérente, et la diffusion incohérente sera traitée comme un bruit de fond.

Dans un matériau, les neutrons subissent un potentiel moyen V_m que l'on peut calculer en effectuant une moyenne sur un volume de résolution v suffisamment grand :

$$V_m = \frac{1}{v} \int_v V(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{2\pi\hbar^2}{m} Nb , \quad (3.5)$$

où Nb est la densité de longueur de diffusion du milieu. Elle s'écrit

$$Nb = \sum_i N_i b_i , \quad (3.6)$$

où N_i est le nombre de noyaux i par unité de volume, et b_i leur longueur de diffusion. Les densités de longueur de diffusion de divers matériaux que nous avons utilisés sont présentées dans le tableau 3.1.

Réflexion sur une interface plane

Considérons un faisceau de neutrons rencontrant une interface parfaitement plane avec un angle d'incidence θ_0 . Les neutrons peuvent être réfléchis spéculairement ou réfractés par l'interface. Cela est illustré en terme de vecteurs d'onde sur la figure 3.7 : \vec{k}_0 étant celui de l'onde incidente, \vec{k}_r celui de l'onde réfléchie et \vec{k}_t celui de l'onde transmise à travers l'interface. On définit le vecteur de diffusion par $\vec{q} = \vec{k}_r - \vec{k}_0$. Comme la réflexion est spéculaire et élastique (l'absorption est négligée) \vec{q} est perpendiculaire à l'interface et son module s'écrit

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta_0 . \quad (3.7)$$

La grandeur accessible expérimentalement est la réflectivité de l'interface, qui est le rapport des intensités réfléchie et incidente. C'est donc la réflectivité que l'on cherche à calculer en fonction des caractéristiques de l'interface, pour un angle d'incidence et une longueur d'onde donnés.

La densité de longueur de diffusion et donc le potentiel moyen ne variant que selon z , on peut réduire le problème à une dimension. Ainsi la fonction d'onde ψ se décompose

élément, solvant ou polymère	b (fm)	ρ (g/cm ³)	M (g/mol)	Nb ($\times 10^{10}$ cm ⁻²)
<i>hydrogène</i> H	-3.73	-	1	-
<i>deutérium</i> D	6.67	-	2	-
<i>carbone</i> C	6.64	-	12	-
<i>oxygène</i> O	5.80	-	16	-
<i>sodium</i> Na	3.63	-	23	-
<i>soufre</i> S	2.85	-	32	-
<i>chlore</i> Cl	9.58	-	35.4	-
<i>eau (légère)</i> H ₂ O	-1.68	1.0	18	-0.56
<i>eau lourde</i> D ₂ O	19.1	1.11	20	6.38
<i>cyclohexane</i> C ₆ H ₁₂	-5.0	.774	84.1	-.277
<i>cyclohexane deutéré</i> C ₆ D ₁₂	119.9	.890	96.1	6.64
<i>DMSO</i> (CH ₃) ₂ SO	-0.45	1.10	78	-0.04
<i>DMSO deutéré</i> (CD ₃) ₂ SO	61.95	1.185	84	5.26
<i>chloroforme</i> CHCl ₃	31.65	1.47	119.4	2.35
<i>chloroforme deutéré</i> CCl ₃ D	42.05	1.48	120.4	3.12
<i>PS</i> C ₈ H ₈	23.26	1.065	104.2	1.43
<i>PS deutéré</i> C ₈ D ₈	106.5	1.145	112	6.30
<i>PSSNa</i> C ₈ H ₇ SO ₃ Na	50.9	1.90	206	2.83
<i>PSSNa deutéré</i> C ₈ D ₇ SO ₃ Na	123.7	1.97	213	6.89
<i>PSSH</i> C ₈ H ₈ SO ₃	43.53	1.70	184	2.42
<i>PSSH deutéré</i> C ₈ D ₈ SO ₃	126.7	1.77	192	7.04
<i>PtBS</i> C ₁₂ H ₁₆	20.0	.949	160	0.75
<i>bloc hydrophile du 370/580</i>	-	-	-	2.57
<i>bloc hydrophile du 372/1730</i>	-	-	-	2.57
<i>bloc hydrophile du 8.5/150</i>	-	-	-	2.09
<i>bloc hydrophile du 63/356</i>	-	-	-	2.64
<i>bloc hydrophile du 131/764</i>	-	-	-	2.51
<i>bloc hydrophile du 816/595_d</i>	-	-	-	6.34
<i>bloc hydrophile du 543/593_d</i>	-	-	-	6.72
<i>bloc hydrophile du 679/514_d</i>	-	-	-	6.96

TAB. 3.1 – Longueurs de diffusion et densité de longueur de diffusion de différents éléments et matériaux.¹²² La longueur de diffusion d'une molécule est la somme des longueur de diffusion des noyaux qui la composent. D'après l'équation (3.6), la densité de longueur de diffusion peut ensuite se calculer comme $b\rho N_A/M$, où N_A est le nombre d'Avogadro. Pour les différents polymères la masse volumique est celle du fondu. Les blocs hydrophiles des copolymères étant généralement composés de PSS, de PSSH et de PSSNa, on calcule une densité de longueur de diffusion moyenne.

en $\psi = e^{ik_x x} \psi_z$, avec $\psi_z = Ae^{ik_z z} + Be^{-ik_z z}$, k_x et k_z étant les composantes du vecteur d'onde.

ψ_z vérifie l'équation de Schrödinger à une dimension, que l'on peut écrire

$$\frac{d^2 \psi_z}{dz^2} + (k_z^2 - 4\pi Nb) \psi_z = 0 . \quad (3.8)$$

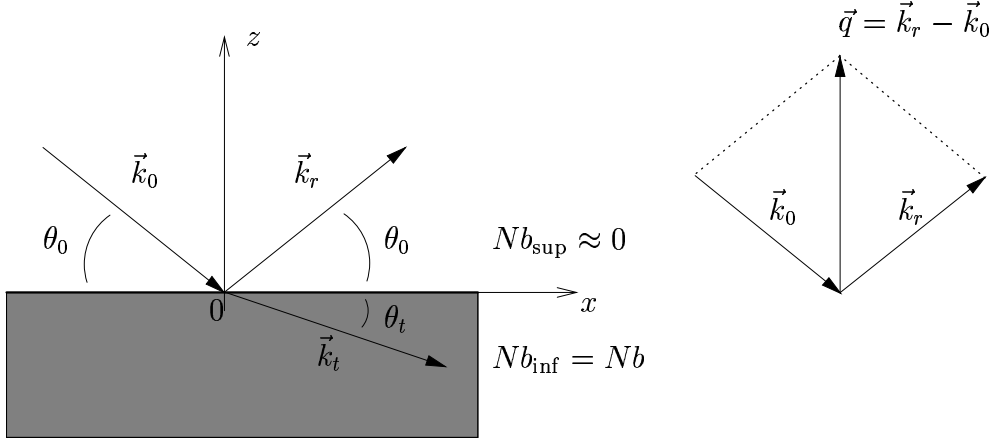


FIG. 3.7 – Réflexion d'un faisceau de neutrons sur une interface plane.

Le milieu supérieur est de l'air, que l'on assimilera à du vide : $Nb_{\text{sup}} = 0$. Afin d'alléger les notations Nb_{inf} sera noté Nb . Ainsi le potentiel moyen s'écrit $V_m(z) = 0$ pour le milieu supérieur ($z > 0$) et $V_m(z) = (2\pi\hbar^2/m)Nb_{\text{inf}}$. La conservation de l'énergie d'un neutron traversant l'interface s'écrit donc

$$E = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_t^2}{2m} + \frac{2\pi\hbar^2}{m} Nb , \quad (3.9)$$

ce qui permet de calculer l'indice optique neutronique n du milieu inférieur :

$$n^2 = \frac{k_t^2}{k_0^2} = 1 - \frac{\lambda^2}{\pi} Nb . \quad (3.10)$$

Comme n est très proche de 1 on peut l'écrire

$$n \approx 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} Nb . \quad (3.11)$$

La continuité de ψ en ($z = 0$) pour tout x impose $k_{0,x} = k_{t,x}$, ce qui peut s'écrire $k_0 \cos \theta_0 = n k_0 \cos \theta_t$ et on retrouve donc la loi de Snell-Descartes

$$\cos \theta_0 = n \cos \theta_t . \quad (3.12)$$

Cela se traduit par l'existence d'un angle critique θ_c en-dessous duquel la réflexion est totale pour une longueur d'onde donnée : $\cos \theta_c = n$. On peut exprimer cela en terme d'un

module de vecteur de diffusion critique, qui est proportionnel à la densité de longueur de diffusion du milieu réfléchissant : $q_c = 16\pi Nb$.

Dans l'air on a $\psi_z = Ae^{-ik_{0,z}z} + Be^{ik_{0,z}z}$ et dans le milieu inférieur $\psi_z = A_{tr}e^{-ik_{t,z}z}$ car on suppose que l'onde se propageant vers les ($z < 0$) est totalement absorbée et qu'il n'y a pas d'onde réfléchie vers les ($z > 0$) dans le milieu inférieur.

La continuité de ψ et $\nabla\psi$ en ($z = 0$) permet de calculer le coefficient de réflexion de l'interface r , pour un angle d'incidence $\theta > \theta_c$:

$$r = \frac{B}{A} = \frac{k_{0,z} - k_{t,z}}{k_{0,z} + k_{t,z}}. \quad (3.13)$$

La réflectivité $R = |r|^2$ qui est le rapport des intensités et donc la grandeur que l'on peut mesurer expérimentalement, peut s'écrire

$$R = \left(\frac{\sin \theta_0 - \sqrt{n^2 - \cos^2 \theta_0}}{\sin \theta_0 + \sqrt{n^2 - \cos^2 \theta_0}} \right)^2. \quad (3.14)$$

On l'appelle réflectivité de Fresnel. On peut l'exprimer en fonction du module du vecteur de diffusion :

$$R(q) = \left(\frac{q - \sqrt{q^2 - q_c^2}}{q + \sqrt{q^2 - q_c^2}} \right)^2. \quad (3.15)$$

Réflexion sur une multicouche

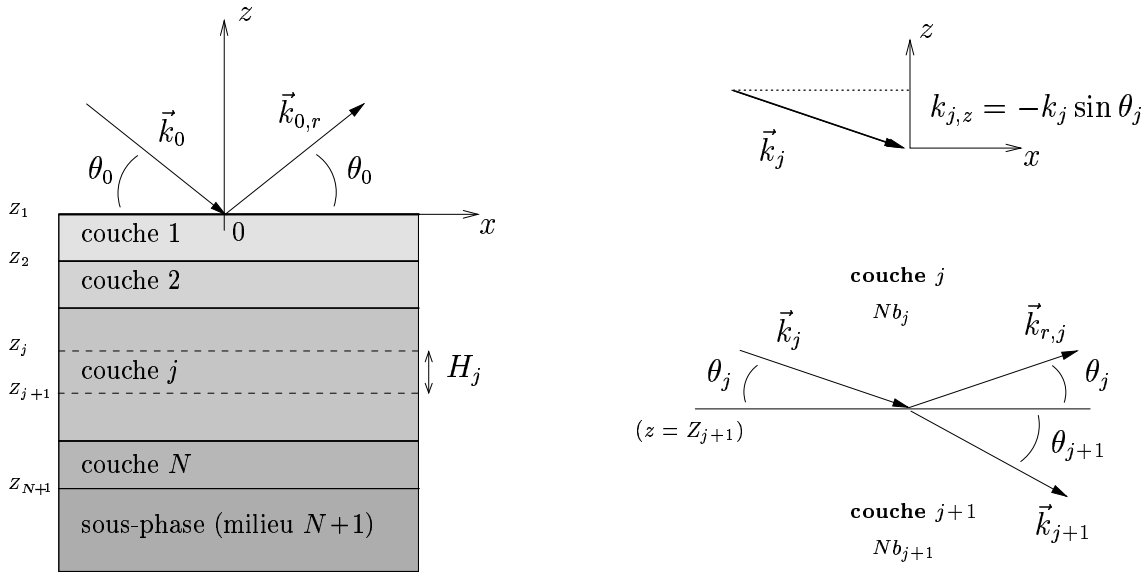


FIG. 3.8 – Réflexion d'un faisceau de neutrons sur une multicouche.

Considérons maintenant le cas où le faisceau rencontre une interface multiple, constituée de N couches homogènes, la $(N+1)^{\text{ème}}$ couche étant le substrat (dans notre cas la solution) supposé d'épaisseur infinie. Comme indiqué sur la figure 3.8, nous gardons les mêmes notations pour le faisceau incident, qui fait un angle θ_0 avec la première interface. Dans la $j^{\text{ème}}$ couche l'indice optique est n_j , et les vecteurs d'onde des ondes se propageant vers les ($z < 0$) et vers les ($z > 0$) font un angle θ_j avec les interfaces et ont un module noté k_j . L'interface entre les couches j et $(j+1)$ est en ($z = Z_{j+1}$). On note $k_{j,x}$ et $k_{j,z}$ les coordonnées du vecteur d'onde de l'onde se dirigeant vers les ($z < 0$) à laquelle on associe l'exposant “-”, l'exposant “+” étant associé à l'onde se propageant vers les ($z > 0$). Ainsi la fonction d'onde dans la $j^{\text{ème}}$ couche s'écrit

$$\psi_j = (A_j^+ e^{ik_{j,z}z} + A_j^- e^{-ik_{j,z}z}) e^{-ik_{j,x}x} . \quad (3.16)$$

En notant $U_j^\pm(z) = A_j^\pm e^{\pm ik_{j,z}z}$ on peut écrire les conditions de continuité de ψ à l'interface entre les milieux j et $(j+1)$ sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} U_j^+(Z_{j+1}) \\ U_j^-(Z_{j+1}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_{j,j+1} & m_{j,j+1} \\ m_{j,j+1} & p_{j,j+1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{j+1}^+(Z_{j+1}) \\ U_{j+1}^-(Z_{j+1}) \end{pmatrix} , \quad (3.17)$$

la matrice ainsi définie étant la matrice de réfraction du milieu j au milieu $(j+1)$, que l'on note $R_{j,j+1}$. Ces coefficients sont

$$p_{j,j+1} = \frac{k_{j,z} + k_{j+1,z}}{2k_{j,z}} \quad (3.18)$$

$$\text{et } m_{j,j+1} = \frac{k_{j,z} - k_{j+1,z}}{2k_{j,z}} , \quad (3.19)$$

les $k_{j,z}$ se calculent simplement par

$$k_{j,z} = -k_j \sin \theta_j = -k_0 \sqrt{n_j^2 - \cos^2 \theta_0} . \quad (3.20)$$

La variation de la fonction d'onde au sein du milieu j peut également se mettre sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} U_j^+(z) \\ U_j^-(z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-ik_{z,j}h} & 0 \\ 0 & e^{ik_{z,j}h} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_j^+(z+h) \\ U_j^-(z+h) \end{pmatrix} . \quad (3.21)$$

On peut ainsi définir la matrice de translation de la couche j :

$$T_j = \begin{pmatrix} e^{-ik_{z,j}H_j} & 0 \\ 0 & e^{ik_{z,j}H_j} \end{pmatrix} , \quad (3.22)$$

qui est telle que

$$\begin{pmatrix} U_j^+(Z_j) \\ U_j^-(Z_j) \end{pmatrix} = T_j \begin{pmatrix} U_j^+(Z_{j+1}) \\ U_j^-(Z_{j+1}) \end{pmatrix} . \quad (3.23)$$

Nous pouvons ainsi définir la matrice de transfert de la multicouche

$$M = R_{0,1} T_1 R_{1,2} T_2 \dots T_N R_{N,N+1} \quad (3.24)$$

qui permet d'écrire

$$\begin{pmatrix} U_0^+(Z_1) \\ U_0^-(Z_1) \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} U_{N+1}^+(Z_{N+1}) \\ U_{N+1}^-(Z_{N+1}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{N+1}^+(Z_{N+1}) \\ U_{N+1}^-(Z_{N+1}) \end{pmatrix}. \quad (3.25)$$

Ainsi le coefficient de réflexion de la multicouche

$$r = \frac{U_0^+(Z_1)}{U_0^-(Z_1)} = \frac{M_{11}U_{N+1}^+(Z_{N+1}) + M_{12}U_{N+1}^-(Z_{N+1})}{M_{21}U_{N+1}^+(Z_{N+1}) + M_{22}U_{N+1}^-(Z_{N+1})} = \frac{M_{12}}{M_{22}} \quad (3.26)$$

car dans le milieu $(N+1)$ (substrat ou solution) il n'y a pas d'onde se propageant vers les $(z > 0)$ et donc $U_{N+1}^+(Z_{N+1}) = 0$.

Cette méthode permet donc de calculer pour toute longueur d'onde et tout angle d'incidence la réflectivité $R(q)$ de la multicouche. Il suffit pour cela de connaître les épaisseurs H_j et les densités de longueur de diffusion Nb_j des N multicouches. On peut alors calculer les coefficients des matrices de réfraction et des matrices de transmission et finalement effectuer le produit de matrice donnant la matrice de transfert, qui permet enfin de calculer la réflectivité

$$R(q) = \left(\frac{M_{12}}{M_{22}} \right)^2. \quad (3.27)$$

Prise en compte de la rugosité

On a supposé que les N interfaces de la multicouche étaient parfaitement planes et situées en des position fixées Z_j . Or les interfaces connaissent généralement des fluctuations (temporelles et spatiales) qui génèrent une diffusion non-spéculaire et modifient l'expression de la réflectivité.¹¹⁹ C'est le cas des interfaces qui nous intéressent, qui sont des interfaces liquides et qui sont déformées par des ondes capillaires. Cela leur donnent une certaine rugosité, que l'on peut définir par $\sigma = \langle \zeta^2 \rangle^{1/2}$, ζ désignant les fluctuations de l'interface autour de sa position moyenne.

Pour de grandes longueurs d'onde la réflectivité sur une interface simple est alors donnée par $R_F e^{-2k_{0,z}k_{t,z}\sigma^2}$, R_F étant la réflectivité de Fresnel et l'exponentielle prenant en compte la rugosité est le facteur de Croce-Névot de l'interface. De la même façon, il est possible de modifier le calcul de la réflectivité d'une multicouche pour prendre en compte la rugosité des différentes interfaces. En supposant que les fluctuations des interfaces sont indépendantes et suivent des statistiques gaussiennes, un développement au premier ordre en σ_j^2 apporte aux coefficients des matrices de réfractions la modification suivante :

$$p_{j,j+1} = \frac{k_{j,z} + k_{j+1,z}}{2k_{j,z}} e^{-(k_{j+1,z} + k_{j,z})^2 \sigma_{j+1}^2 / 2} \quad (3.28)$$

$$\text{et } m_{j,j+1} = \frac{k_{j,z} - k_{j+1,z}}{2k_{j,z}} e^{-(k_{j+1,z} - k_{j,z})^2 \sigma_{j+1}^2 / 2}, \quad (3.29)$$

σ_{j+1} étant la rugosité de l'interface située en Z_{j+1} .

3.2.2 Expériences réalisées

Nous avons pu mesurer les courbes de réflectivités de monocouches de différents copolymères, à différentes densités. Nous avons également effectué des mesures sur des monocouches déposées sur de l'eau salée à 1 mol/L.

De ses courbes de réflectivité nous pouvons déduire un profil interfacial, qui est celui de la brosse de polyélectrolytes. Cependant, pour que ce profil soit effectivement mesurable, il faut que la monocouche soit suffisamment dense, et qu'il y ait au moins quelques pourcents du volume près de l'interface qui soit occupé par les chaînes de polyélectrolytes. On peut estimer que cela correspond à des aires moléculaires inférieures à 3000 ou 4000 Å²/molécule. Pour les copolymères les plus longs, comme le 131/764 et le 370/580, les monocouches ne sont certainement plus dans un régime osmotique à des aires aussi faibles, et une quantité importante des copolymères a probablement quitté l'interface. Comme l'état des monocouches dans une telle situation est méconnu, nous avons tout de même tenté de mesurer leurs profils de densité.

Nous avons effectué des mesures de réflectivité de neutrons lors de plusieurs séries d'expériences au Laboratoire Léon Brillouin (LLB). Une première série de tests, que nous ne présentons pas, a eu lieu sur le réflectomètre DESIR. Toutes les mesures ont ensuite été réalisées sur le réflectomètre EROS, les deux lignes fonctionnant de façons similaires. Le schéma de principe du réflectomètre EROS est présenté sur la figure 3.9.

Technique de temps de vol

Afin de mesurer une courbe de réflectivité $R(q)$ il faut mesurer l'intensité réfléchie pour différentes valeurs de q . Comme $q = (4\pi/\lambda) \sin \theta$, il est possible d'y parvenir en faisant varier l'angle d'incidence θ ou la longueur d'onde λ des neutrons. Les réflectomètres DESIR et EROS utilisent une technique de temps de vol permettant de mesurer l'intensité réfléchie pour différentes valeurs de λ .

Le faisceau incident est polychromatique : il contient des neutrons de longueurs d'onde allant de 2 à 20 Å environ. Le faisceau est divisé en paquets au moyen d'un "chopper" (littéralement : "hacheur"). Chacun de ses paquets contient des neutrons de différentes énergies, donc voyageant à différentes vitesses. Ainsi les neutrons provenant d'un même paquet ont tous traversé le chopper en même temps mais atteignent le détecteur plus ou moins vite selon leur longueur d'onde et il est ainsi possible de déterminer la longueur d'onde des neutrons détectés.

Le fait de travailler avec un angle d'incidence constant présente plusieurs avantages. La surface "éclairée" par le faisceau est toujours la même, et le trajet du faisceau à travers les fenêtres du dispositif expérimental est toujours le même. D'autre part la constance de la géométrie de l'expérience assure celle de l'incertitude angulaire $\delta\theta_0$, qui est la contribution dominante à l'incertitude δq sur le module du vecteur de diffusion. Cela facilite les calculs pour ajuster les données.

Il est nécessaire de déterminer l'angle d'incidence avec précision. Il se calcule à partir des points d'impact du faisceau direct (en l'absence d'interface) et du faisceau réfléchi par

une interface simple (l'interface eau-air dans notre cas) dans le plan de détection. L'angle d'incidence valait 1.43° , 1.46° et 1.50° lors de nos différentes expériences de réflectivité de neutrons.

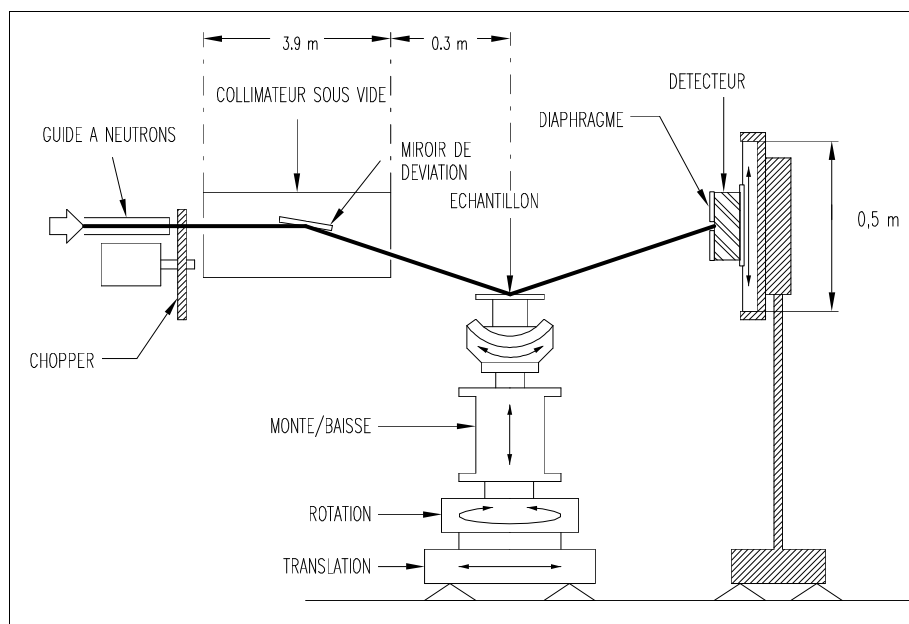


FIG. 3.9 – Le réflectomètre EROS, au Laboratoire Léon Brillouin.

Montages expérimentaux

A l'exception de tests effectués avec des petites cuves en quartz, nous avons utilisé des cuves de Langmuir, afin de pouvoir observer une même monocouche à différentes aires moléculaires. Ces cuves ont été mentionnées précédemment et sont présentées en détail dans le chapitre suivant. Leur particularité est d'être spécialement conçues pour l'étude des interfaces liquide-liquide, ce qui est sans conséquence particulière pour les interfaces eau-air que nous traitons ici. Elles présentent néanmoins l'avantage d'assurer un bon contrôle de cette interface, qui est extrêmement plate. Elles sont de conceptions analogues, les différences principales qui existent entre elles et qui nous concernent ici sont dans le choix des matériaux utilisés. L'eau est généralement en contact avec des surfaces de verre dépoli, sauf pour un modèle de cuve qui est en acier inoxydable recouvert d'une couche d'or (dépôt électrolytique de nickel puis d'or).

Elles peuvent être fermées à l'aide d'un capot que l'on maintient sur le châssis de la cuve avec du ruban adhésif pour garantir une meilleure étanchéité à l'air, et on le laisse en place pendant toute la durée d'une expérience sur une monocouche. Nous avons pu en effet constater que l'eau présente dans l'air venait se mélanger à l'eau lourde de la cuve lorsque cette étanchéité n'était pas assurée. Cela est nettement visible sur les courbes de

réflectivité car la valeur de la longueur d'onde critique dépend directement de la densité de longueur de diffusion du liquide, et celle-ci est diminuée par la présence d'eau légère dans l'eau lourde.

Ainsi pour les premiers spectres mesurés l'étanchéité de la cuve n'était pas satisfaisante et une diminution de la longueur d'onde critique était observable au cours du temps. Une fois que le capot de la cuve a été maintenu fermé et que son étanchéité a été renforcée au moyen de ruban adhésif, la valeur de λ_c est restée stable.

La pression de surface peut être mesurée au cours des acquisitions au moyen d'une lame de Wilhelmy. Le tensiomètre qui la porte est fixé au chassis de la cuve, et il est possible de plonger la lame dans l'eau afin de contrôler la pression de surface entre deux acquisitions de réflectivité sans nuire à l'étanchéité du montage.

Acquisitions des données

Avant chaque acquisition de données, la hauteur de la cuve est réglée afin de centrer au mieux l'empreinte du faisceau sur l'interface : on place la cuve à la hauteur pour laquelle la réflectivité totale (toutes longueurs d'onde confondues) est maximale. Cette opération dure entre 10 et 15 minutes, ce qui permet à la monocouche récemment comprimée d'atteindre l'état de quasi-équilibre décrit précédemment.

L'acquisition des données dure ensuite plusieurs heures (6 en moyenne) au cours desquelles la pression continue à décroître lentement (voir figure 3.3). Notons que les variations de pression que nous indiquons par la suite concernent le temps de réglage de la hauteur et celui d'acquisition des données. Elles surestiment donc les variations ayant lieu au cours du seul temps de décompte des neutrons. On fractionne l'acquisition des données par demi-heures afin de regarder si la réflectivité de la monocouche a évolué entre la première et la dernière demi-heure d'acquisition. Aucune évolution n'a été remarquée. Les fichiers de données sont alors regroupés afin de les traiter dans leur totalité.

3.2.3 Traitement des données

Le programme d'acquisition des données fournit des données brutes exprimées en nombre de neutrons par canal de temps de vol. Un premier traitement consiste à convertir ces canaux de temps de vol en longueurs d'onde, puis en module de vecteur de diffusion. Des mesures de faisceau direct permettent de normaliser les données et on dispose alors de courbes de réflectivité $R(q)$.

Ajustements des données

Les courbes de réflectivité sont ajustées au moyen d'un programme écrit par R. Ober (Collège de France, Paris). Ce programme calcule la réflectivité d'une multicouche par la méthode récursive de Parrat¹²³ qui est strictement équivalente à la méthode matricielle présentée précédemment. Le nombre de couches, leurs épaisseurs et les rugosité sont fixés par l'utilisateur, ainsi que les densités de longueur de diffusion de l'air et de la sous-phase.

Le programme ajuste les densités de longueur de diffusion des N couches en procédant suivant un algorithme de Levenberg-Marquardt¹²⁴ pour minimiser χ^2 , défini par

$$\chi^2 = \sum_{q_i} \frac{(R_{\text{mes}}(q_i) - R_{\text{calc}}(q_i))^2}{\sigma_i^2}, \quad (3.30)$$

où σ_i est l'incertitude expérimentale sur la réflectivité mesurée $R_{\text{mes}}(q_i)$. Le programme prend en compte la résolution expérimentale δq , supposée constante et donnée par l'utilisateur.

Nous limitons l'ajustement à une gamme en q pour laquelle la précision des données est bonne : $0.015 < q < 0.09 \text{ \AA}^{-1}$. Le vecteur de diffusion critique q_c appartient à cet intervalle, ce qui permet de voir le plateau de réflectivité totale ($R(q) = 1$ pour $q < q_c$) et de normaliser facilement les données.

Pour ajuster les données nous procédons en plusieurs étapes afin d'utiliser correctement ce programme. Nous commençons par étudier les données prises à l'interface eau-air nue afin de vérifier que l'estimation de δq est correcte. Nous constatons que $\delta q = 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ permet de décrire correctement les données.

Afin de s'assurer que le programme ne s'est pas arrêté sur un minimum secondaire de χ^2 , nous le lançons plusieurs fois en changeant les valeurs initiales des paramètres. Le nombre de couches et leur épaisseur sont également changés, afin de s'assurer que l'allure du profil obtenu ne dépend pas du nombre et de la taille choisis. Au fur et à mesure que l'on fractionne l'interface en un nombre plus élevé de couches plus fines, on constate que le profil devient de plus en plus précis et régulier. On est ensuite limité par la précision des données : lorsque les couches sont trop fines le programme cherche à ajuster les fluctuations des mesures. Le profil devient alors oscillant et la réflectivité calculée est en désaccord avec les mesures à grand q , hors du domaine d'ajustement. Il existe donc un nombre et une taille de couches optimaux pour ajuster nos données le plus exactement possible, typiquement entre une douzaine et une vingtaine de couches de 50 \AA d'épaisseur. De même nous vérifions que le profil ajusté ne dépend pas de la rugosité choisie pour les interfaces. Afin d'obtenir un profil régulier et d'améliorer la qualité des ajustements, nous choisissons des rugosités assez élevées : 20 \AA de rugosité pour 50 \AA d'épaisseur. La rugosité de la première interface (entre la première couche et l'air) a une plus grande influence sur le profil ajusté, et sa valeur optimale est comprise entre 2 et 4 \AA .

La densité de longueur de diffusion de l'eau lourde est en principe connue. Cependant elle est légèrement polluée par de l'eau atmosphérique lors des différentes manipulations (ouverture de la bouteille d'eau lourde, remplissage de la cuve...) et nous ne connaissons pas précisément sa densité de longueur de diffusion réelle. Nous avons donc, une fois les tests mentionnés ci-dessus effectués et une fois le nombre optimal de couche déterminé, ajusté le profil de l'interface pour différentes valeurs de Nb_{eau} . Les profils obtenus sont légèrement différents, et on retient le Nb_{eau} et le profil donnant le meilleur χ^2 . Cette démarche appliquée à une série de mesures pour lesquelles le capot était systématiquement ouvert entre deux acquisitions donne un résultat tout à fait réaliste : Nb_{eau} diminue régulièrement d'une courbe à la suivante. Pour des mesures effectuées avec le capot maintenu fermé, la valeur de Nb_{eau} ne varie quasiment pas et vaut généralement $6.35 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ environ.

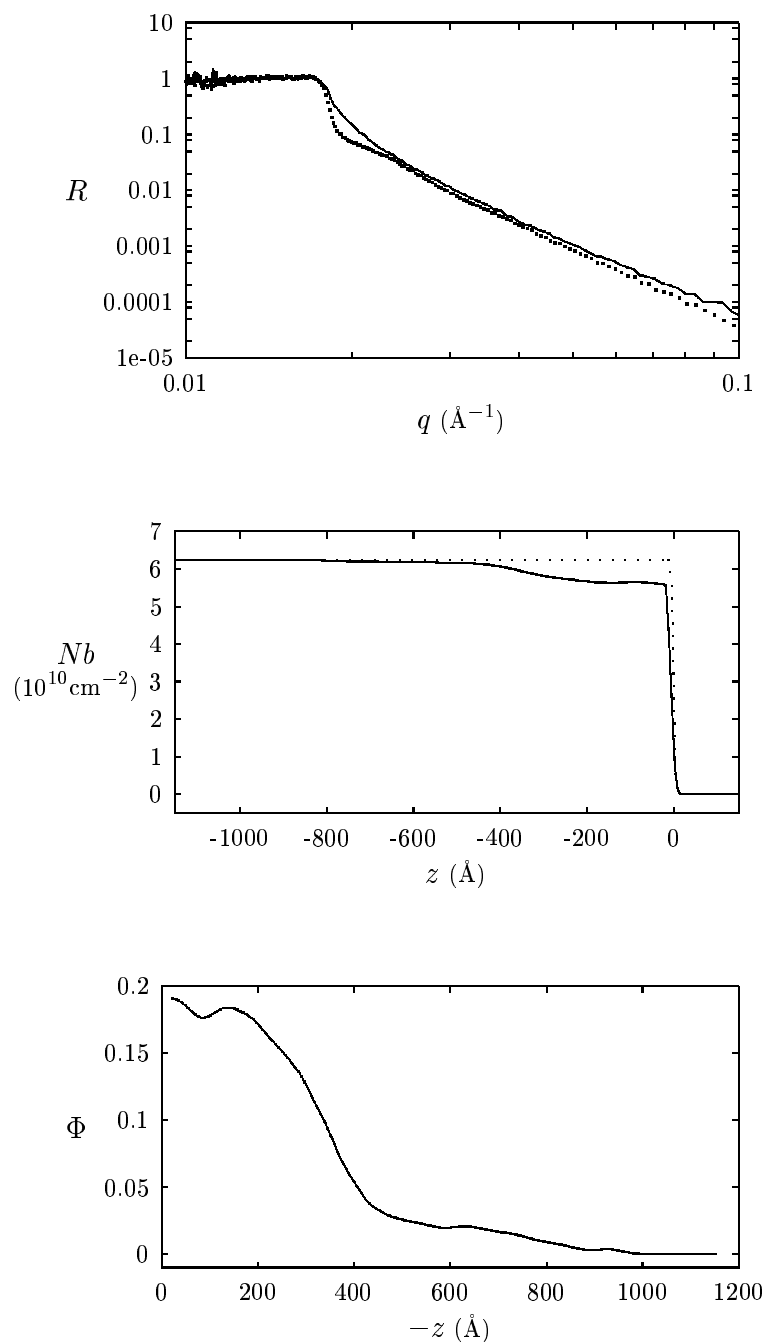


FIG. 3.10 – Traitement des données de réflectivité de neutrons. **En haut** : réflectivité mesurée sur une interface D_2O -air nue (trait plein) et comportant une monocouche de 63/356 comprimée à $650 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ (points). **Au milieu** : profil de la densité de longueur de diffusion pour l'interface nue (en pointillés) et pour la monocouche (en trait plein) en ajustant un modèle à 20 couches de 50 \AA d'épaisseur chacune, avec une rugosité de 20 \AA entre deux couches. **En bas** : profil de la brosse de polyélectrolyte obtenu à partir du profil de densité de longueur de diffusion en supposant que le milieu est composé de D_2O et de polyélectrolyte uniquement.

Etant donné que la densité de longueur de diffusion du PtBS est plus proche de celle de l'air que de celle de l'eau (voir tableau 3.1), la présence d'une couche de PtBS à la surface, même gonflée par des restes de solvant, est difficilement détectable. On suppose donc que le profil de densité de longueur de diffusion ajusté est uniquement dû à la brosse de polyélectrolyte dans l'eau. En notant Nb_{PE} la densité de longueur de diffusion moyenne du bloc polyélectrolyte des copolymères, la densité de longueur de diffusion à une profondeur z peut s'écrire $Nb(z) = \Phi(z)Nb_{PE} + (1 - \Phi(z))Nb_{eau}$, où $\Phi(z)$ est la fraction volumique de polyélectrolyte à la profondeur z . On peut ainsi calculer le profil de densité de la brosse de polyélectrolyte :

$$\Phi(z) = \frac{Nb_{eau} - Nb(z)}{Nb_{eau} - Nb_{PE}} . \quad (3.31)$$

cela suppose que la brosse n'est constituée que d'eau et de polyélectrolyte, et que les contre-ions ont le même profil de concentration que les monomères. Le passage de la réflectivité mesurée au profil de densité de la brosse de polyélectrolyte est illustré sur la figure 3.10.

Quantité de matière à l'interface

Le profil densité de la brosse de polyélectrolyte permet en principe de déterminer la quantité de copolymères présents à l'interface, et donc de connaître l'aire moléculaire réelle de la monocouche. En effet

$$\mathcal{A} \int \Phi(z) dz = V_{PE} , \quad (3.32)$$

où V_{PE} est le volume d'une chaîne de polyélectrolyte, que l'on peut calculer, grâce aux caractérisations présentées dans le chapitre 2, en fonction des volumes moléculaires du PS, du PSSH et du PSSNa : $V_{PE} = N_2[f\beta V_{PSSNa} + f(1 - \beta)V_{PSSH} + (1 - f)V_{PS}]$. On peut ainsi estimer quelle proportion des copolymères déposées est effectivement restée à l'interface.

Cependant, une fine couche de densité de longueur de diffusion intermédiaire située entre deux couches très contrastées n'est pas facilement détectable. Ainsi, une couche de monomères de PSS adsorbés à l'interface ne serait pas nécessairement observable pour peu qu'elle soit fine et dense (cf. figure 3.11). Il est donc possible qu'une fraction des monomères présents à l'interface ne soit pas détectée, et que l'on ait davantage de copolymères à l'interface que ce que l'on peut estimer par intégration du profil de densité.

3.2.4 Profils de densité de la brosse sans sel

Nous présentons ici les profils de densité que nous avons obtenus par des mesures de réflectivité de neutrons, en utilisant technique d'ajustement présentée précédemment. Les monocouches de copolymère 63/356 nous ont permis de mesurer des profils de densités de brosses chargées pour différentes aires moléculaires. Les monocouches de copolymères

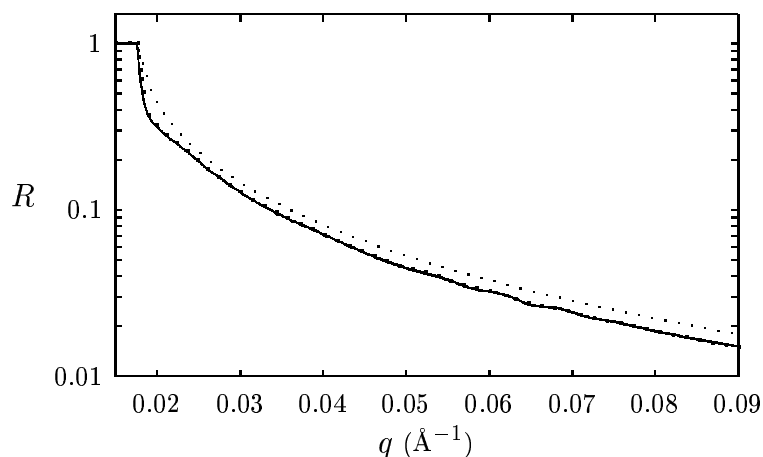


FIG. 3.11 – Effet sur la réflectivité d'une couche supplémentaire fine et dense située au niveau de l'interface. La courbe en trait continu est le résultat de l'ajustement des données de réflectivité d'une monocouche de copolymère 63/356 à $1000 \text{ Å}^2/\text{molécule}$ (dont le profil de densité est représenté sur la figure 3.13). La courbe en gros pointillés est la réflectivité calculée pour le même profil, avec une couche supplémentaire de 10 Å d'épaisseur et de $Nb = 2.75 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ située en ($z = 0$). Cette couche est quasiment sans effet sur la réflectivité. La réflectivité de l'interface eau-air nue est également représentée (pointillés).

plus longs ne sont observables aux neutrons que pour des aires moléculaires inférieures au seuil de saturation de la pression surfacique, et les polyélectrolytes ne sont alors pas dans un régime de brosse osmotique. Nous avons néanmoins cherché à mesurer le profil de densité de l'interface et présentons les résultats obtenus. Nous présentons également les profils obtenus avec le copolymère 8.5/150 qui est peu sulfoné.

Profils de densité de monocouches de 63/356

La solution d'étalement était un mélange de DMSO deutéré et de chloroforme deutéré (2 volumes de chloroforme pour un volume de DMSO) contenant $7.53 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ de copolymère 63/356. Une monocouche a été formée dans une cuve de Langmuir en verre dépoli en déposant $200 \mu\text{l}$ de solution. L'aire moléculaire était alors de $3000 \text{ Å}^2/\text{molécule}$ et la pression de surface s'est rapidement stabilisée à 5.5 mN/m . Les neutrons réfléchis ont alors été comptés pendant une heure.

La monocouche a ensuite été comprimée (à une vitesse de l'ordre de $-7 \text{ Å}^2/\text{s}$) jusqu'à $\mathcal{A} = 2300 \text{ Å}^2/\text{molécule}$ et la pression de surface s'est rapidement stabilisée à 10 mN/m . Les neutrons réfléchis ont alors été comptés pendant 6 heures.

La monocouche a ensuite été comprimée à $\mathcal{A} = 1600 \text{ Å}^2/\text{molécule}$. Au cours des réglages et des 6 heures d'acquisition de données la pression de surface a chuté de 22.5 à 18.5 mN/m . La compression suivante a porté la monocouche à une aire de $1000 \text{ Å}^2/\text{molécule}$. La pression a chuté de 40 à 32 mN/m au cours des réglages et des 6 heures d'acquisition de données.

La monocouche a ensuite été comprimée à $650 \text{ Å}^2/\text{molécule}$. La pression surfacique n'a

pas été mesurée car la proximité des barrière venait perturber la position du papier filtre de la balance de Wilhelmy. Les neutrons réfléchis ont été comptés pendant 6 heures. Une dernière compression a réduit l'aire moléculaire à $370 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$, et l'acquisition des données a duré 6 heures.

Les valeurs de la pression de surface mesurées avant et après chacune de ces acquisitions (sauf les deux plus fortes compressions) sont représentées sur la figure 3.12 en fonction de l'aire moléculaire. Ces pressions sont toujours inférieures aux valeurs de l'isotherme mesurée en une seule compression (à une vitesse de l'ordre de $-7 \text{ \AA}^2/\text{s}$) car la monocouche a le temps de relaxer pendant que l'on effectue les réglages et l'acquisition des données.

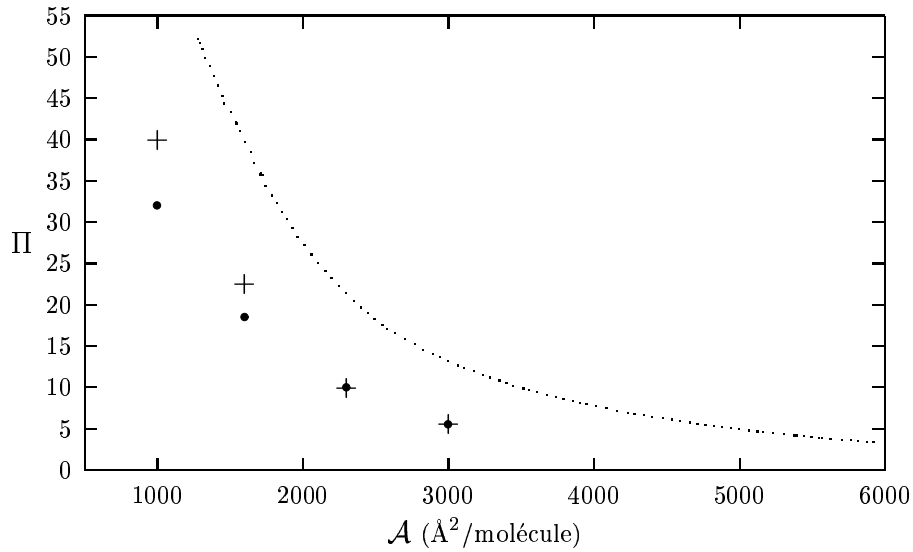


FIG. 3.12 – Mesures de la pression de surface aux différentes aires moléculaires des acquisitions de données de réflectivité de neutrons : avant (+) et après (•) les réglages et l'acquisition de données. A grande aire moléculaire ces points se superposent car la pression se stabilise rapidement et n'évolue plus pendant le temps des réglages et de l'acquisition. L'isotherme mesurée pour le même copolymère (63/356) en une seule compression est représentée (courbe en pointillés) pour comparaison.

Les courbes de réflectivité ainsi mesurées ont été ajustées par la réflectivité d'une multicouche, selon la méthode décrite précédemment. Pour la monocouche à $3000 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ (et pour d'autres monocouches du même copolymère à des aires moléculaires plus élevées) la réflectivité ne se différencie pas de celle de l'interface eau-air nue. Pour les aires moléculaires inférieures ou égales à $2300 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ le profil de densité de la brosse de polyélectrolyte a pu être déterminée.

Les ajustement effectués avec une vingtaine de couches de 100 \AA d'épaisseur montrent que la densité en monomères décroît progressivement à partir de l'interface, et s'annule aux alentours de 900 \AA de profondeur, ce qui correspond à la longueur d'étirement maximal des chaînes : $N_2 a \approx 890 \text{ \AA}$. On décrit bien le profil de variation de la densité en utilisant

une vingtaine de couches de 50 Å d'épaisseur et de 20 Å de rugosité. La rugosité de la première interface (air - première couche) est de 5 Å et la densité de longueur de diffusion optimale pour la sous-phase est de 6.25 ou $6.26 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ selon l'aire moléculaire considérée. Cette valeur de Nb_{eau} est assez faible et indique que l'eau deutérée est notablement polluée par de l'eau légère (cela correspond à 1.8% de H_2O). Une telle pollution peut être due aux ouvertures successives du flacon d'eau deutérée et à une exposition prolongée à l'air lors du dépôt de la monocouche. On note aussi que Nb_{eau} reste constante au cours du temps, indiquant une bonne étanchéité du dispositif.

Les profils obtenus sont présentés sur la figure 3.13 avec leurs ajustements par des gaussiennes : $\Phi(z) = \Phi_0 e^{-z^2/h}$. Les épaisseurs ainsi obtenues sont $h = 287$ Å pour $\mathcal{A} = 2300$ Å²/molécule, $h = 310$ Å pour $\mathcal{A} = 1600$ Å²/molécule et $h = 360$ Å pour $\mathcal{A} = 1000$ Å²/molécule. Notons que les profils que nous avons mesurés ont été déterminés sans faire d'hypothèse sur leur allure. Ce n'est qu'a posteriori que l'on compare ces profils à des gaussiennes.

L'accord avec les calculs présentés dans le premier chapitre pour le profil d'une brosse chargé en régime osmotique^{41,46} est donc qualitativement bon, même s'il semble que l'épaisseur de la brosse augmente avec sa densité. Tentons une comparaison plus quantitative en rappelant que selon l'équation (1.35), $h = (8/3\pi^2)^{1/2} N f_{\text{eff}}^{1/2} a$. En appliquant cette formule à nos résultats, on peut estimer le taux de charge effectif f_{eff} des copolymères. Celui-ci vaudrait 0.39 à 2300 Å²/molécule, 0.45 à 1600 Å²/molécule et 0.61 à 1000 Å²/molécule. Ces valeurs, légèrement au-dessus de celle attendue pour la condensation de Manning (environ 0.33), sont tout à fait réalistes mais on ne comprend pas bien comment f_{eff} pourrait augmenter lorsque la brosse est comprimée. En effet, il semble que la condensation des contre-ions devrait être favorisée lorsque la concentration augmente car la perte d'entropie qui lui est associée est alors amoindrie.

Remarquons que le profil de la brosse à 1000 Å²/molécule n'est pas très bien décrit par une gaussienne. Il ressemble davantage à une parabole suivie d'une queue, comme on le montre sur la figure 3.14. Il semble envisageable que la brosse ainsi comprimée ne soit plus dans un régime osmotique, contrairement aux aires moléculaires plus élevées pour lesquelles les profils que nous mesurons sont en bon accord, à la fois qualitatif et quantitatif, avec les modèles théoriques.

Quantité de copolymères observée

En intégrant les profils de densité on peut estimer la quantité de copolymère ainsi observée à l'interface. On estime que les profils mesurés à 2300, 1600 et 1000 Å²/molécule contiennent respectivement 67%, 87% et 98% des copolymères déposés. Il est étonnant d'observer ainsi davantage de copolymères dans la monocouche au fur et à mesure qu'on la comprime car on s'attendrait plutôt à une éventuelle perte de copolymères en volume et on ne comprend pas comment des copolymères présents en volume dans la sous-phase viendraient peupler l'interface au cours de la compression.

Examinons les artefacts expérimentaux qui peuvent être invoqués pour expliquer cette

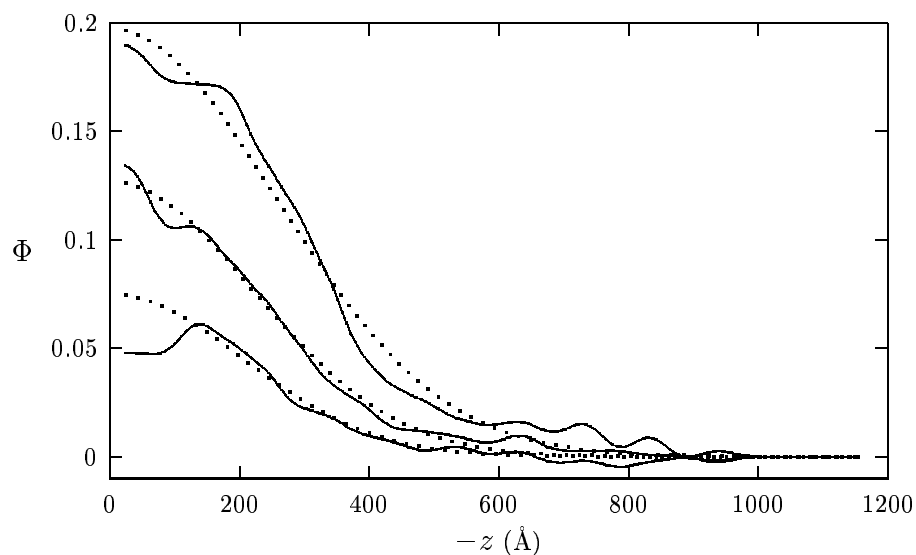


FIG. 3.13 – Profils de densité en monomère de la brosse de polyélectrolyte d’une monocouche de copolymères 63/356. Les courbes en trait plein sont les profils des multicouches (20 couches de 50 Å d’épaisseur) permettant d’ajuster au mieux les courbes de réflectivité. Les courbes en pointillés sont les gaussiennes ajustant au mieux ces profils de multicouches. De bas en haut, l’aire moléculaire vaut 2300, 1600, et 1000 Å²/molécule. Les oscillations des profils à grand ($-z$) sont un artéfact dû au modèle en couche. Elles disparaissent si on prend des couches plus épaisses.

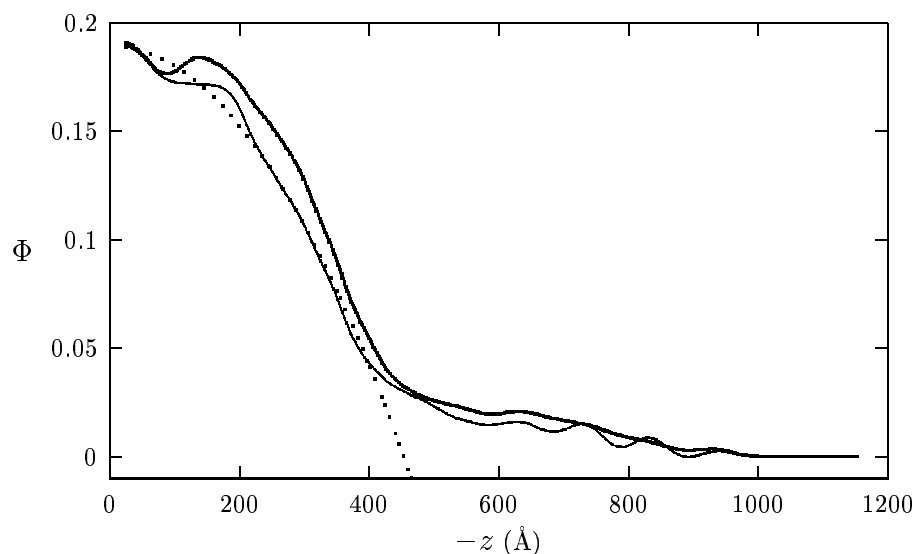


FIG. 3.14 – Profils de densité en monomère de la brosse de polyélectrolyte d’une monocouche de copolymères 63/356 fortement comprimée. *En trait fin* : profil de la couche comprimée à 1000 Å²/molécule. *En trait épais* : à 650 Å²/molécule. La courbe en *pointillés* est l’ajustement par une parabole du profil à 1000 Å²/molécule.

apparente augmentation du nombre de copolymères à l'interface. Il est possible qu'il reste du DMSO piégé dans la brosse, et qu'il s'en échappe progressivement au cours du temps. Etant donné la densité de longueur de diffusion du DMSO deutéré, sa présence au sein de la brosse donnerait l'impression de voir plus de copolymères qu'il y en a réellement. Ainsi pour expliquer nos observations, il faudrait que la teneur en DMSO de la brosse augmente au cours du temps, ce qui semble peu probable. Un autre effet à prendre en compte est la substitution des ions libres de la brosse par ceux de la sous-phase. Ce phénomène a déjà été observé et quantifié pour des brosses semblables aux nôtres,¹²⁵ et il se déroule en quelques heures. Il est donc probable que les ions Na^+ et H^+ de la brosse soient progressivement remplacés par des ions D^+ au cours d'une acquisition. Cette substitution aurait pour effet d'augmenter la densité de longueur de diffusion de la brosse, et donc de diminuer son contraste avec l'eau. On aurait donc l'impression de voir de moins en moins de copolymères à l'interface, ce qui est l'inverse du phénomène observé. Notons que l'effet de la substitution des contre-ions sur la densité de longueur de diffusion est faible et qu'il n'y a pas lieu de le prendre en compte par ailleurs.

Il est possible que l'augmentation de la quantité de copolymère observée à l'interface ne soit pas un artéfact de mesure et que la quantité de polymère à l'interface soit constante en dépit de ce que l'on observe. En effet, si une partie des monomères du bloc chargé vient s'adsorber à l'interface et forme une couche fine et dense, elle peut ne pas être discernée par nos mesures. On aurait ainsi une fraction de des copolymères qui serait bien présente à l'interface et qui ne contribuerait pas au profil de densité. Lorsque la brosse est comprimée, une partie des maillons adsorbés se désorbent et sont observés, augmentant la quantité de matière apparente à l'interface.

Evolution à haute compression

Le profil de la brosse comprimée à $1000 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ semble s'écarter de la description gaussienne. Cette tendance est confirmée par le profil à $650 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$, qui est présenté sur la figure 3.14, et qui montre qu'une fraction importante des copolymères semble avoir quitté l'interface. L'intégration de ce profil indique en effet que l'on n'observe plus que 72 % des copolymères déposés. Il semble donc que l'on ait atteint une densité maximale aux alentours de $1000 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ et que la compression de la monocouche en-deça de cette aire moléculaire résulte en l'expulsion de molécules dans la sous-phase.

La réflectivité de la monocouche comprimée à $370 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ est difficile à ajuster par notre modèle en couche. Nous ne disposons donc pas de profil de densité fiable pour cette aire moléculaire. On peut cependant estimer que l'on a alors seulement 17% des copolymères déposés encore observables à l'interface.

Cas des autres copolymères

Pour les copolymères plus longs, comme le 131/764 ou le 370/580, les isothermes suggèrent que les monocouches ne sont plus dans un régime osmotique aux aires moléculaires où elles sont observables par réflectivité de neutrons. Nous avons néanmoins étudié des monocouches de ces copolymères et avons mesuré des profils très peu denses, suggérant

qu'une fraction importante des copolymères a quitté l'interface lors de la compression. Ces profils présentent souvent une densité plus importante près de l'interface mais sont globalement trop imprécis pour être comparés à des modèles théoriques (comme un régime de brosse effondrée par exemple). La figure 3.15 montre le profil mesuré pour une monocouche de copolymères 131/764 comprimée à 2015 Å²/molécule.

Nous avons également cherché à déterminer le profil de densité de monocouches de copolymères 8.5/150 et il semble que le bloc polyélectrolyte de ce copolymère s'adsorbe à l'interface : son extension en profondeur semble toujours limitée à quelques dizaines d'angströms, et la densité augmente assez fortement à proximité de la surface. A titre d'exemple la figure 3.15 montre le profil de densité mesuré pour ce copolymère à 575 Å²/molécule. Le copolymère 8.5/150 étant peu sulfoné ($f=0.51$) il semble possible que son bloc polyélectrolyte s'adsorbe à l'interface et que la monocouche soit dans une situation semblable à celle décrite sur la figure 3.1-c.

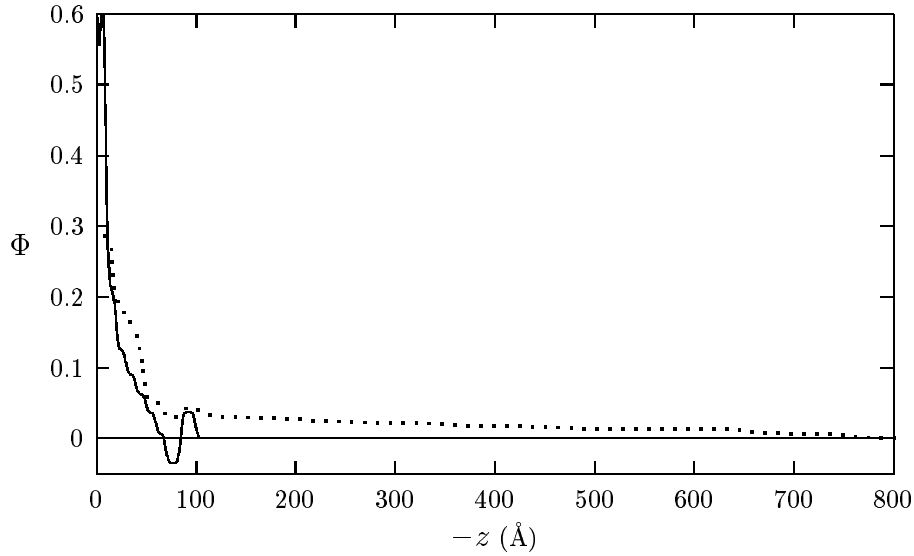


FIG. 3.15 – Profils de densité de d'une monocouche de copolymères 131/764 comprimée à 2015 Å²/molécule (pointillés) et d'une monocouche de copolymères 8.5/150 à 575 Å²/molécule (trait continu).

3.2.5 Profils de densité de la brosse avec du sel

Une monocouche de copolymère 63/356 a été déposée sur de l'eau salée, concentrée à 1 mol/L en NaCl, dans une cuve de Langmuir en aluminium doré. La solution d'étalement était une solution de DMSO deutéré et de chloroforme deutéré (2.7 volumes de chloroforme pour un volume de DMSO) concentrée à 7×10^{-6} mol/L. On a déposé 200 μl de cette solution, l'aire moléculaire était alors 2900 Å²/molécule et la pression de surface valait 9.2 mN/m.

La monocouche a été comprimée à une vitesse d'environ -4 Å²/s jusqu'à une aire de 2525

$\text{\AA}^2/\text{molécule}$. Les neutrons réfléchis ont été comptés pendant 5 heures, au cours desquelles la pression de surface est restée stable à 11.7 mN/m.

La monocouche a ensuite été comprimée à 2000 $\text{\AA}^2/\text{molécule}$. L'acquisition a duré 7 heures et pendant ce temps et celui des réglages préalables de hauteur de la cuve la pression surfacique a chuté de 18.4 à 16 mN/m.

La compression suivante a porté la couche à 1600 $\text{\AA}^2/\text{molécule}$. Au cours des réglages et des 4 heures d'acquisition de données la pression a chuté de 26 à 24 mN/m.

La monocouche a enfin été comprimée à une aire moléculaire de 1200 $\text{\AA}^2/\text{molécule}$. La pression de surface a chuté de 36 à 33.5 mN/m au cours des réglages et des 4 heures d'acquisition.

Les courbes de réflectivité ont d'abord été ajustées par la réflectivité d'une interface comportant une quinzaine de couches de 100 \AA . La densité en monomères s'annule pour une profondeur comprise entre 300 et 400 \AA , ce qui est nettement moins que pour le cas sans sel. Les épaisseurs des couches ont ensuite été réduite pour avoir plus de détail. Pour les données à $\mathcal{A} = 2525$ et 2000 $\text{\AA}^2/\text{molécule}$, on a utilisé 20 couches de 50 \AA avec des rugosités de 20 \AA pour les différentes interfaces et 4 \AA pour la première interface. Pour les données à 1600 et 1200 $\text{\AA}^2/\text{molécule}$, l'utilisation de couches d'épaisseurs différentes a permis d'obtenir plus de détail sur les parties où la densité varie fortement et donne un meilleur ajustement. On a utilisé, en partant de ($z = 0$) : 2 couches de 50 \AA d'épaisseur, 7 couches de 50 \AA d'épaisseur et 3 couches de 100 \AA d'épaisseur, pour un total de 12 couches. Les rugosités des interfaces étant de 4 \AA pour la première puis 10, 20 et 40 \AA selon les épaisseur des couches. La figure 3.16 présente ces différents profils.

Les valeurs optimales de Nb_{eau} indiquent que celle-ci décroît au cours du temps. Elle vaut $6.29 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ pour l'acquisition à 2525 $\text{\AA}^2/\text{molécule}$ puis décroît à 6.25, 6.23 puis $6.19 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ pour les acquisitions suivantes, à 2000, 1600 et 1200 $\text{\AA}^2/\text{molécule}$ respectivement. L'eau lourde à 1 mol/L de NaCl a une densité de longueur de diffusion de $6.34 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Comme il y a toujours un peu de pollution par de l'eau légère, la valeur de $6.29 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ est tout à fait compréhensible. Sa décroissance au cours du temps suggère un défaut dans l'étanchéité du dispositif. Par ailleurs, la couche d'or qui recouvre le fond de la cuve comportait des taches brunes après plusieurs semaines d'utilisation, indiquant une possible instabilité de ce revêtement. Il est semble donc possible que des impuretés provenant du fond de la cuve aient diffusé progressivement dans l'eau, abaissant ainsi sa densité de longueur de diffusion.

Les profils obtenus présentent tous la même allure parabolique, assortie d'une zone plus dense près de l'interface avec l'air. Cette allure semble en bon accord avec les calculs présentés dans le premier chapitre pour le profil de densité d'une brosse chargée en présence de sel. Nous avons ajusté les profils par une parabole d'équation $\Phi(z) = \Phi_0(1 - z^2/h_s^2)$ pour la partie comprise entre $-z=100 \text{ \AA}$ et $-z=400 \text{ \AA}$ environ (cf. figure 3.17). Les épaisseurs ainsi trouvées sont $h_s=299, 319, 347$, et 385 \AA pour la brosse comprimée à 2525, 2000, 1600 et 1200 $\text{\AA}^2/\text{molécule}$ respectivement. Les calculs de champ auto-cohérent^{46,47} prévoient une variation de cette épaisseur selon l'équation (1.39) $h_s \approx 2^{1/3} N a^{5/3} f_{\text{eff}}^{2/3} \Phi_s^{-1/3} \mathcal{A}^{-1/3}$. Sur la figure 3.18 nous avons représenté en échelles logarithmiques les h_s que nous obtenons expérimentalement en fonction des aires moléculaires.

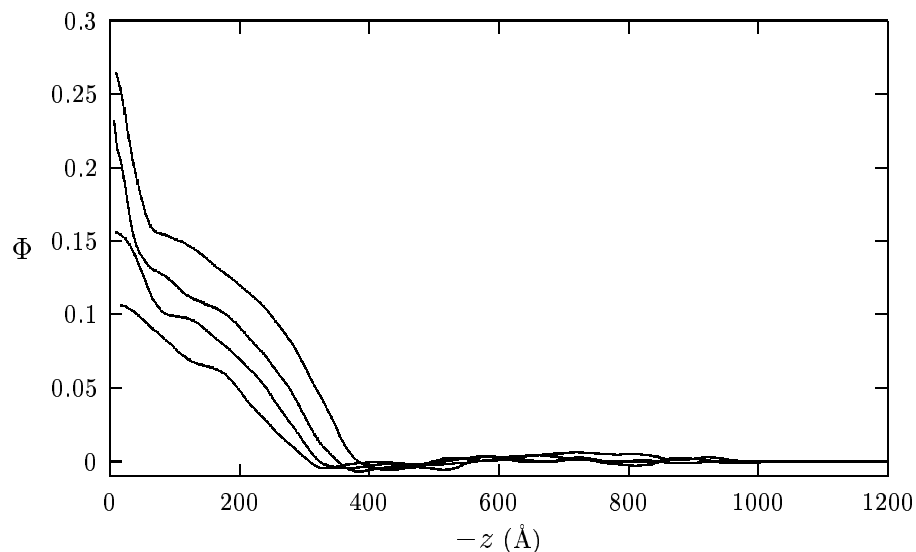


FIG. 3.16 – Profils de densité de la brosse de polyelectrolyte d'une monocouche de copolymères 63/356 dans de l'eau à 1 mol/L de NaCl. De bas en haut : $\mathcal{A} = 2525, 2000, 1600$, et $1200 \text{ Å}^2/\text{molécule}$. La brosse à 2525 et 2000 $\text{Å}^2/\text{molécule}$ est modélisée par 20 couches de 50 Å et pour la brosse à 1600 et 1200 $\text{Å}^2/\text{molécule}$ on a utilisé 12 couches, d'épaisseurs comprises entre 25 et 100 Å .

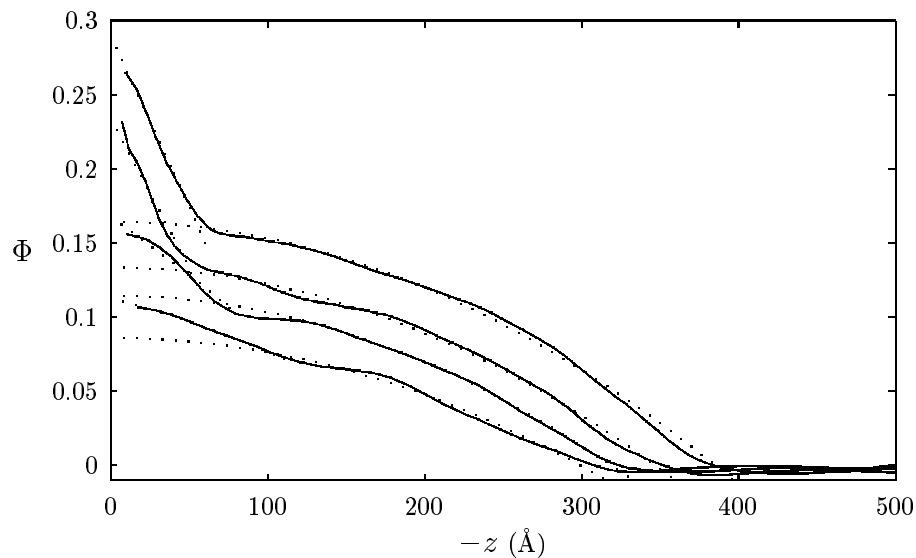


FIG. 3.17 – Ajustements des profils de densité de la brosse de polyelectrolyte d'une monocouche de copolymères 63/356 dans de l'eau à 1 mol/L de NaCl. Les profils des multicouches sont en trait plein, et leurs ajustements par des paraboles sont en pointillés. La partie plus dense située aux petits ($-z$) est ajustée par une droite (également en pointillés) ajoutée à la parabole.

Nous avons ajusté ces points par une loi de puissance, et obtenons

$$h_s = 4478(\pm 468)\mathcal{A}^{-0.35(\pm 0.01)} . \quad (3.33)$$

L'exposant ainsi trouvé est en très bon accord avec le modèle théorique.

En ajustant le préfacteur pour un exposant imposé de $-1/3$ on obtient $h_s = 4061(\pm 15)\mathcal{A}^{-1/3}$. La confrontation de ce préfacteur au calcul théorique (en considérant que le volume moléculaire des ions Na^+ est semblable à celui des molécule d'eau pour calculer la fraction volumique Φ_s) conduit à estimer que $f_{\text{eff}} \approx 0.37$ donc légèrement au-dessus de la valeur de la condensation de Manning, et très proche des estimations faites précédemment pour la brosse sans sel.

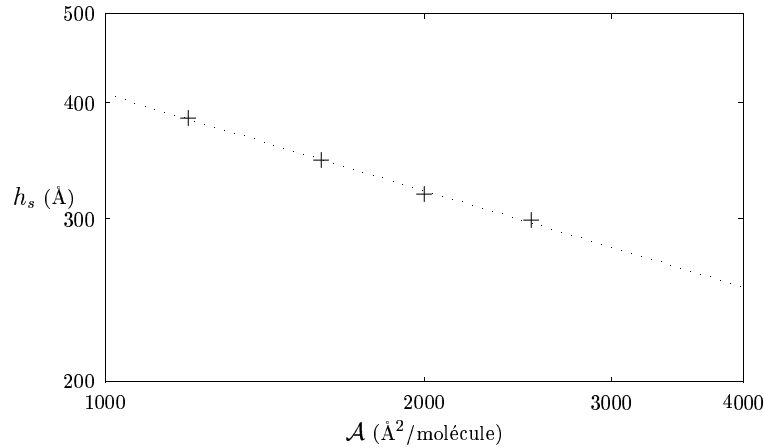


FIG. 3.18 – Épaisseur des profils paraboliques de la brosse salée en fonction de l'aire moléculaire, en représentation logarithmique. La droite en pointillés est le résultat de l'ajustement par une loi de puissance : $h_s \propto \mathcal{A}^{-0.35}$.

Adsorption des maillons à l'interface eau-air

La zone plus dense en monomères semble correspondre à de l'adsorption. Une telle situation a déjà été observée par réflectivité de neutrons pour des homopolymères de PSS fortement sulfonés en solution.¹²⁶ Les monomères adsorbés étaient d'autant plus nombreux que la salinité de la solution était élevée et leurs profils de densité comportaient une zone plus dense près de l'interface, d'une épaisseur de quelques nanomètres.

Nous avons soustrait les paraboles ajustées aux profils mesurés afin d'observer la couche adsorbée. Il semble que le profil de celle-ci est assez bien décrit par une fonction affine. Nous avons tracé le résultat de ces nouveaux ajustements ajoutés aux paraboles sur la figure 3.17.

Quantité de monomères observés

Par intégration on peut estimer que les profils observés à 2525, 2000, 1600, et 1200 Å²/molécule comprennent respectivement 68%, 76%, 77% et 79% des copolymères déposés.

Comme pour la brosse sans sel on observe donc davantage de copolymères à l'interface à mesure que l'on comprime la monocouche, mais cet effet est nettement moins marqué. Pour toutes les aires moléculaires la couche adsorbée correspond à environ 7.5% des monomères observés.

La figure 3.19 montre le profil de densité d'une monocouche de copolymère 63/356 avec et sans sel. Dans les deux cas on observe à peu près la même quantité de copolymères : 87% du total déposé pour le cas sans sel et 84% pour le cas salé. La contraction de la brosse induite par les ions du sel et le changement d'allure du profil sont nettement observables.

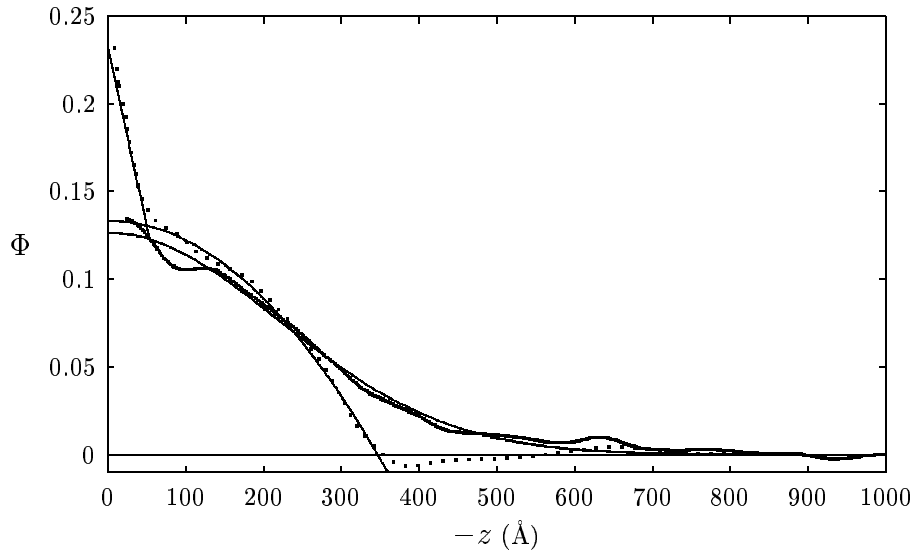


FIG. 3.19 – Comparaison des profils de densité d'une monocouche de copolymères 63/356 comprimée à $1600 \text{ Å}^2/\text{molécule}$ sur de l'eau sans sel ajouté (trait épais) et sur de l'eau salée à 1 mol/L (pointillés). Les courbes en trait fin sont leurs ajustements, par une gaussienne pour le cas sans sel et par une parabole plus une fonction affine pour les cas salé.

3.3 Conclusions

Nous avons mesuré le profil de densité de monocouches de copolymères diblocs chargés à la surface de l'eau par réflexion de neutrons, sans faire d'hypothèse a priori sur l'allure de ce profil. Ainsi plutôt que de vérifier qu'une forme analytique particulière de profil permet de décrire les données expérimentales, nous obtenons le profil qui en donne la meilleure description et le comparons a posteriori avec les formules analytiques proposées par la théorie. Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les calculs de champ auto-cohérents décrivant le profil d'une brosse chargée en régime osmotique et avec du sel ajouté dans l'eau. A haute compression la pression de surface atteint un palier, le profil s'écarte progressivement du régime osmotique et les copolymères quittent l'interface. En

présence de sel on observe une couche plus dense près de l'interface qui correspond probablement à de l'adsorption des polyélectrolytes, favorisée par l'écrantage de leurs charges par les ions du sel.

Chapitre 4

Monocouche à l'interface eau-alcane

Dans le chapitre précédent nous avons étudié une monocouche de copolymères à la surface de l'eau. Afin de nous rapprocher de la situation rencontrée dans un mélange ternaire eau-solvant-copolymère il est intéressant d'étudier des monocouches à l'interface entre deux liquides. La structure de la double brosse ainsi formée (une brosse neutre dans le solvant organique et une brosse chargée dans l'eau) n'est pas le seul paramètre mesurable déterminant le comportement de la monocouche. Afin de comprendre comment la présence des copolymères modifie les propriétés de l'interface on peut chercher à mesurer l'effet produit sur ses fluctuations, régies par sa tension de surface et sa rigidité (dans le cas où il y a une monocouche). Ces fluctuations sont observables par des mesures de diffusion diffuse (non-spéculaire) de rayons X par exemple.

La réalisation d'une telle expérience est assez délicate, et le passage de l'interface eau-air à l'interface eau-solvant apporte de nombreuses complications. Nous commençons ce chapitre en présentant les difficultés expérimentales nouvelles présentées par cette configuration, puis présentons la cuve de Langmuir que nous avons conçue et réalisée afin de mener à bien des expériences de diffusion de rayons X par une interface eau-solvant organique. Le formalisme d'une telle diffusion est très proche de celui introduit au chapitre précédent pour la réflexion des neutrons, les différences provenant essentiellement de la prise en compte de la diffusion non-spéculaire due aux fluctuations de l'interface. Nous présentons ensuite les expériences que nous avons pu réaliser grâce à notre nouvelle cuve puis expliquons comment les données obtenues ont été traitées et comparées aux résultats des calculs pour des interfaces modèles. Les résultats obtenus pour différents copolymères sont ainsi présentés.

4.1 Cuve de Langmuir

Les cuves de Langmuir sont couramment utilisées pour étudier des monocouches de molécules tensioactives. Elles disposent d'un système de barrières mobiles situées à la surface du liquide contenu dans la cuve, permettant ainsi de délimiter une partie variable de cette surface sans déplacer de liquide en volume. On peut ainsi modifier la densité surfacique d'une population de molécules situées entre les barrières en faisant varier l'aire qui lui est disponible. Un liquide plus léger peut être ajouté au-dessus du premier, et on

peut ainsi comprimer une monocouche de tensioactifs à l'interface entre ces deux liquides. Que ce soit pour une interface liquide-liquide ou liquide-air, les mesures les plus courantes que l'on peut vouloir effectuer sur la monocouche (tensiométrie et microscopies diverses) nécessite un contrôle raisonnable de l'interface qui doit être suffisamment plane sur la zone où l'on effectue les mesures. Afin de s'affranchir des déformations de l'interface dues aux effets de ménisques liés au mouillage du (des) liquide(s) sur les barrières et les parois, cette zone de mesure se situe généralement le plus loin possible des bords de la cuve. On exige également de la cuve une bonne étanchéité, notamment au niveau des barrières, afin de conserver la totalité des molécules lors de la compression de la monocouche.

4.1.1 Des exigences particulières

De précieuses informations sur la monocouche peuvent être obtenues par des mesures de diffusion ou de réflectivité (de rayons X ou de neutrons). Lors de telles expériences le faisceau incident éclaire l'interface sous incidence rasante, et la mesure est extrêmement sensible au moindre écart à la planéité. Le contrôle de l'interface doit donc être très précis et on utilise de préférence des cuves assez larges pour que la surface éclairée par le faisceau se trouve loin des bords. La situation se complique lorsque l'on souhaite étudier par ces méthodes l'interface entre deux liquides.

Afin de ne pas rencontrer d'interfaces autres que celle que l'on désire étudier il est souhaitable que le trajet du faisceau dans la cuve se fasse entièrement dans un des deux liquides. Comme ce liquide absorbe et diffuse une partie importante du faisceau il est nécessaire d'utiliser un faisceau de haute énergie (dans notre cas ce sera des rayons X de 20 keV) et de minimiser le trajet optique de celui-ci donc de réduire le plus possible la largeur de la cuve. Le choix de cette largeur résulte donc d'un compromis et la zone éclairée par le faisceau ne peut pas être aussi loin des bords que lors de l'étude d'une monocouche à l'interface entre l'air et un liquide.

La planéité de l'interface doit donc être assurée par un bon ancrage de celle-ci aux bords de la cuve. Il faut en particulier pouvoir contrôler l'angle de contact des liquides sur les bords de la cuve et pour cela on peut utiliser des matériaux différents (l'interface rencontre les bords de la cuve au niveau de la jonction des deux matériaux) ou des arêtes vives. Quelque soit la solution retenue il est nécessaire que le contact de l'interface avec les bords de la cuve se fasse le long d'une ligne la plus nette et la plus horizontale possible. L'utilisation de matériaux différents est assez délicate. Si la cuve est composée de plusieurs pièces, le risque de fuites est plus important car des liquides mouillants (comme les solvants organiques que l'on souhaite utiliser) vont avoir tendance à s'immiscer entre ces différents composants. L'usure des pièces liée aux montages et démontages répétés de la cuve vient aggraver ce risque. L'utilisation de colles ou de résines est à éviter absolument car leur éventuelle dissolution au contact des liquides que l'on peut utiliser (comme le toluène par exemple) serait une source de pollution rédhibitoire pour nos expériences. Pour éviter ces problèmes il est possible d'utiliser une cuve faite d'un seul bloc dont la surface est partiellement traitée. Ainsi en utilisant un matériau hydrophile que l'on recouvre en partie de téflon il est possible de délimiter les surfaces qui seront mouillées par

l'eau des surfaces qui seront mouillées par le solvant. Malheureusement la limite entre la partie nue et la partie traitée de la surface n'est pas assez nette et précise pour assurer la planéité de la zone éclairée par le faisceau. En revanche ce traitement est adapté pour assurer l'ancrage de l'interface au niveau des barrières et dans les parties de la cuve se trouvant hors-faisceau.

Une dernière complication vient de la nécessité de faire entrer le faisceau dans la cuve sans lui faire traverser les parois mais des fenêtres assez fines. Cela implique le montage de nouvelles pièces sur les parois de la cuve, avec les problèmes que nous avons mentionnés liés à l'étanchéité de l'ensemble. De plus ces fenêtres se trouvent nécessairement à proximité de la surface éclairée par le faisceau, et leur présence ne doit donc pas nuire au contrôle de l'interface dans cette région. Enfin comme ces fenêtres sont fines il faut veiller à ce qu'elle ne se déforment pas de manière à altérer les propriétés du faisceau qui les traversent.

Ces difficultés techniques liées à l'utilisation de deux liquides dans la cuve sont renforcées par les propriétés de l'interface liquide-liquide qui rendent son contrôle à la fois plus nécessaire et plus difficile. Une de ces difficultés vient du fait qu'une interface eau-alcane se courbe sur des distances significativement plus grandes que l'interface eau-air lorsque le volume d'eau n'est pas exactement celui assurant la parfaite planéité de l'interface. En effet la longueur capillaire d'une interface est

$$l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\Delta\rho g}}, \quad (4.1)$$

où γ est la tension de surface, g l'accélération de pesanteur et $\Delta\rho$ la différence de masse volumique des deux liquides. La tension de surface d'une interface eau-alcane est plus faible que pour l'interface eau-air (de l'ordre de 50 mN/m au lieu de 73 mN/m) mais la différence de densité peut être 5 à 10 fois plus faible. Il est donc souhaitable d'utiliser un alcane le moins dense possible afin de minimiser la longueur capillaire de l'interface. Par ailleurs il est utile de disposer d'un moyen d'ajuster le niveau d'eau dans la cuve afin de minimiser l'ampleur de cette courbure.

Enfin l'angle critique de réflexion totale est beaucoup plus faible pour une interface eau-alcane que pour une interface eau-air, ce qui conduit à des incidences encore plus rasantes et donc une plus grande sensibilité aux éventuels défauts de l'interface.

Pour faire des expériences de diffusion et de réflexion de rayonnement à l'interface eau-solvant nous disposons d'une cuve de Langmuir spécialement conçue pour ce genre d'études qui avait déjà fait ses preuves lors d'expériences de diffusion de rayons X sous incidence rasante.^{127, 128} Cette cuve est constituée de plusieurs pièces afin de répondre aux multiples exigences mentionnées ci-dessus, et son étanchéité repose sur une mécanique extrêmement fine et un assemblage précis de l'ensemble. L'usure des différentes pièces au cours du temps montrait cependant les limites de ce montage, et les fuites de solvant rendaient la réalisation des expériences de plus en plus problématique. Ces fuites venaient notamment perturber le trajet du faisceau incident et causaient une déformation des fenêtres qui nuisait au contrôle et à la stabilité de l'interface.

Il est donc apparu nécessaire de fabriquer une nouvelle cuve de Langmuir pour l'étude d'interfaces liquide-liquide sous incidence rasante. Certaines caractéristiques de la cuve

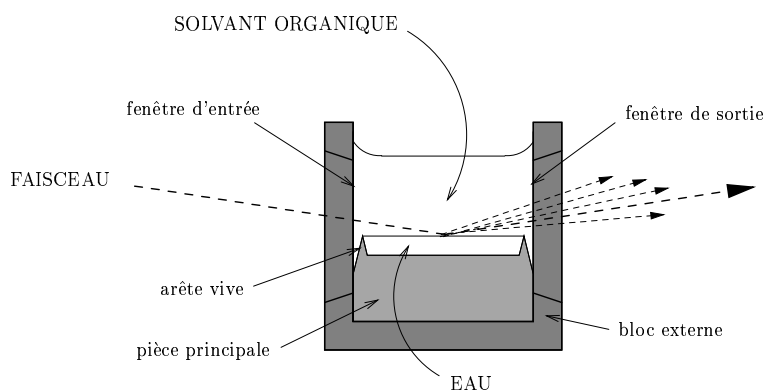


FIG. 4.1 – Schéma de principe de la nouvelle cuve de Langmuir destinée à l'étude d'interfaces eau-solvant sous incidence rasante. La planéité de l'interface est assurée par des arêtes vives dissociées des fenêtres de la cuve et par un bon réglage du niveau d'eau (comme c'est le cas sur ce dessin). L'étanchéité est favorisée par un bloc externe fait d'une seule pièce.

précédente ont été reprises mais de nombreux points ont été modifiés.

Notons que d'autres montages existent pour étudier l'interface entre deux liquides par réflectivité de neutrons^{129,130} ou de rayons X,^{131,132} mais pour diverses raisons ils ne semblent pas transposables à notre étude, en particulier par ce qu'ils ne permettent pas de comprimer une monocouche à l'interface.

4.1.2 Conception et réalisation d'une nouvelle cuve

Afin de ne pas retrouver les mêmes difficultés qu'avec la cuve précédente, nous avons souhaité fabriquer une cuve comportant le moins de pièces possible. Outre l'avantage de limiter les fuites au maximum et d'améliorer la résistance de l'ensemble à l'usure, cela réduit de beaucoup le temps nécessaire pour démonter, nettoyer et remonter la cuve. Cela permet notamment d'être plus efficace lors d'expériences où le temps est précieux, comme par exemple lorsque l'on utilise du rayonnement synchrotron. Nous avons donc conçu une cuve comportant une enceinte extérieure faite d'un seul bloc, à l'exception de trous latéraux prévus pour l'insertion des fenêtres. La pièce principale destinée à recevoir l'eau et à assurer le contrôle de l'interface vient s'insérer dans ce bloc externe, et les possibilités de fuites sont donc limitées aux fenêtres. La figure 4.2 montre cette cuve entièrement montée.

Une des difficultés de ce genre de montage, que la cuve précédente a également mise en lumière, vient du fait que les fenêtres jouent un rôle particulièrement critique puisqu'elles sont traversées par le faisceau, présentent un risque de fuites et sont nécessairement proches de la surface éclairée. Il nous a donc paru utile de dissocier ces différents aspects du problème et dans la nouvelle cuve les fenêtres n'interviennent plus du tout dans le contrôle de l'interface. De plus c'est le centre des fenêtres qui se trouve à hauteur de l'interface de façon à ce que le faisceau incident passe loin des bords de la fenêtre d'entrée, où les problèmes sont le plus susceptibles de survenir. Le contrôle de l'interface est assuré

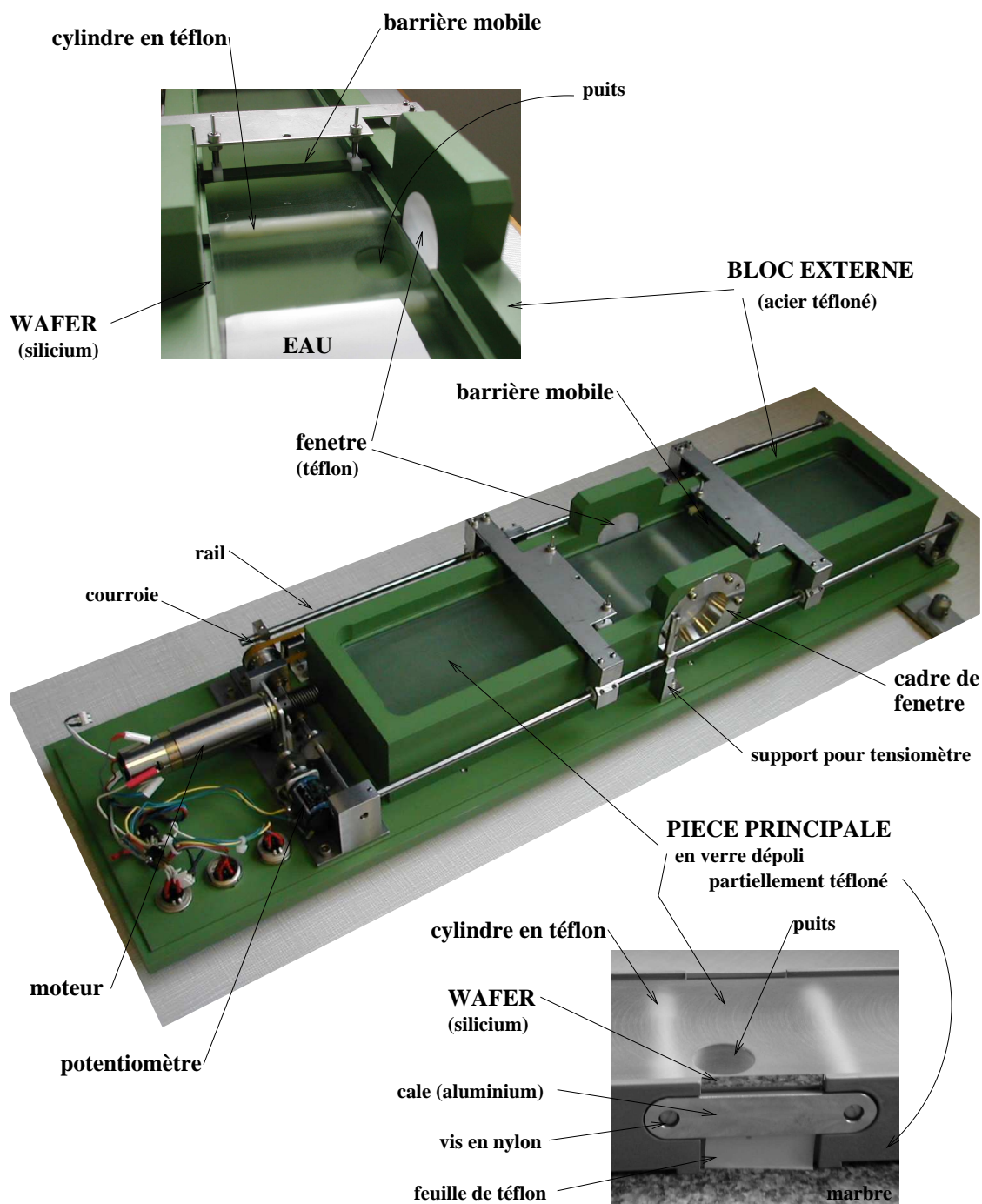


FIG. 4.2 – Vues de la nouvelle cuve de Langmuir conçue pour les expériences de diffusion et de réflexion de rayonnement à l'interface eau-solvant. *En bas* : vue du wafer de silicium monté sur la pièce principale. On voit le marbre se refléter dans le wafer. *Au centre* : vue d'ensemble de la cuve montée. La pièce principale est dans le bloc externe. *En haut* : vue de cuve remplie d'eau, vue au niveau de la zone destinée à être éclairée par le faisceau. La pièce principale mesure 426 mm de long et 76 mm de large. Les fenêtres ont un diamètre de 35 mm.

par deux arêtes vives, parallèles aux fenêtres et fixées sur la pièce principale de la cuve. Il s'agit là d'un élément clé de la cuve sur lequel nous revenons plus loin. La figure 4.1 illustre le principe de ce contrôle de l'interface par des arêtes vives dissociées des fenêtres. La conception des fenêtres a également été revue. Elles se montent sur le bloc externe par l'extérieur, indépendamment du reste de la cuve. Les fenêtres elles-mêmes sont un film de téflon de $50\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur qui est tendu sur un cadre (comme une peau de tambour) que l'on vient insérer dans le bloc externe (cf. figure 4.3). L'étanchéité est assurée par la compression du film de téflon lorsque l'on visse le cadre de la fenêtre sur le bloc externe.

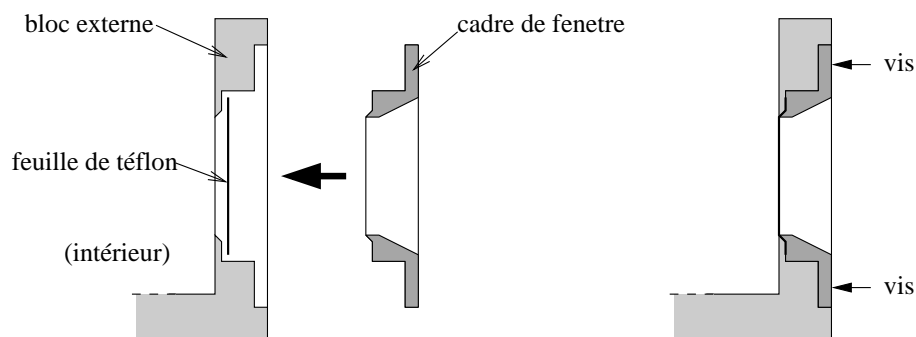


FIG. 4.3 – Montage d'une fenêtre sur le bloc externe de la cuve.

La pièce principale de la cuve est elle-même une cuve peu profonde destinée à être remplie d'eau "à ras bord". En dehors de la zone centrale située près des fenêtres la partie destinée à recevoir l'eau est délimitée par des rebords sur lesquels reposent les barrières mobiles comprimant la monocouche à l'interface. Cette pièce principale est faite en un matériau hydrophile recouvert de téflon aux endroits qui doivent être au contact de l'alcane. Comme nous l'avons mentionné précédemment ce revêtement en téflon n'est pas délimité avec une grande précision, mais il s'agit ici de parties de la cuve assez éloignées de la zone éclairée par le faisceau et ce traitement est tout à fait satisfaisant.

Au niveau de la zone éclairée par le faisceau l'interface entre les deux liquides est délimitée par deux arêtes vives. Chacune de ces arêtes est le bord d'une plaque très fine qui est fixée à la pièce principale. Chaque face de ces plaques est mouillée par un des deux liquides et pour que l'interface entre ces deux liquides soit extrêmement plane il est nécessaire que les rebords des plaques soient les plus vifs et les plus nets possibles. Il est également nécessaire qu'elle soient faites d'un matériau assez hydrophile afin que le solvant organique ne vienne pas mouiller la face destinée à être mouillée par l'eau. Nous avons choisi pour cela des wafers de silicium ultra-fins. Ils ont été réalisés sur commande et ont une épaisseur de $80 \pm 5\text{ }\mu\text{m}$.

Ces wafers sont extrêmement fragiles et leur usinage aux bonnes dimensions est très délicat. Nous pensions les cliver afin d'obtenir des arêtes parfaitement droites mais le clivage s'est avéré assez peu précis sur des wafers aussi fins. Nous les avons donc taillés au moyen d'une pointe en diamant. La fragilité de ces wafers nécessite d'appliquer une pression deux fois plus faible que celle utilisée normalement pour la découpe du silicium et d'effectuer plusieurs passages avec la pointe.

Les wafers sont maintenus en place par des cales en aluminium que l'on visse dans la pièce

principale de la cuve. Les wafers sont ainsi pris “en sandwich” entre les cales et la pièce principale. Afin de ne pas exercer de trop fortes contraintes mécaniques sur les wafers on place une feuille de téflon entre la pièce principale et wafer, et on utilise des vis en nylon. Il est important de monter les wafers en s’assurant que leurs arêtes sont bien parallèles sinon l’interface risque de se voiler. On procède donc en maintenant la pièce principale à l’envers sur un marbre parfaitement plan. Elle repose alors sur ses rebords supérieurs (destinés à porter les barrières mobiles de la cuve) et on monte les wafers en posant leurs arêtes (destinées à délimiter l’interface eau-alcane) sur le marbre. Ainsi s’assure-t-on que les arêtes sont bien parallèles et dans le prolongement des rebords de la pièce principale.

La première pièce principale que nous avons fait fabriquer est en acier inoxydable. Afin d’obtenir une surface hydrophile cet acier a reçu une couche de nickel puis une couche d’or par dépôt électrolytique. Cette cuve en métal doré a été testée pendant quelques semaines (à l’occasion de mesures de réflectivité de neutrons présentées dans le chapitre précédent) et la qualité de ce traitement de la surface s’est révélé insuffisant, le dépôt d’or présentant des signes d’instabilité. Nous avons finalement opté pour une pièce principale en verre dépoli, qui présente l’avantage d’être très stable au contact de l’eau. Outre sa fragilité elle présente l’inconvénient de ne pas permettre l’usinage de pas de vis qui auraient facilité le montage des arêtes vives destinées au contrôle de l’interface. Il a donc fallu procéder autrement, et la solution choisie a été d’insérer en force deux cylindres de téflon dans la largeur de la pièce principale. Les cales en aluminium sont vissées dans ces cylindres, comme on peut le voir sur la figure 4.2 où les cylindres sont visibles grâce à la transparence du verre.

Un puits est usiné dans la pièce principale à proximité du centre de la cuve. Son but est de permettre des mesures de tension de surface à l’interface entre deux liquides au moyen d’une lame de Wilhelmy qu’il est alors nécessaire de lester afin de la maintenir verticale. Ce puits permet au lest de ne pas reposer au fond de la cuve. Il peut aussi être utilisé pour prélever de l’eau loin de l’interface.

Cette pièce en verre est usinée avec une grande précision. Les tolérances mécaniques sont de l’ordre de 100 μm et les faces qui se trouvent près de l’interface ont une planéité contrôlée à 10 μm .

L’insertion de la pièce principale (équipé de ses wafers de silicium) dans le bloc externe est une opération délicate car l’ajustement mécanique est précis et la pièce principale est relativement fragile. De plus elle n’offre aucune prise pour cette manipulation et on utilise un système de ventouses pour la porter et la glisser dans le bloc externe.

Le bloc externe est en aluminium entièrement recouvert de téflon. Ce revêtement le rend hydrophobe, le protège de la corrosion et en facilite le nettoyage. Les autres éléments de la cuve concernent principalement les barrières et leurs mouvements. Nous avons repris le dispositif qui existait déjà sur la cuve précédente. Les barrières sont des parallépipèdes de verre dépoli entièrement recouverts de téflon à l’exception de la face qui est en contact avec l’eau. Ces barrières sont entraînées par des tiges qui sont fichées dans des plaques qui peuvent se déplacer le long de rails cylindriques. Leur mouvement est assuré par un moteur et transmis par un arbre à une courroie dentée faite de fils de kevlar enrobés de polyuréthane, à laquelle les plaques sont fixées. Un potentiomètre mesure la rotation de

l'arbre et permet ainsi, après calibration, de connaître l'aire délimitée par les barrières mobiles.

A proximité des fenêtres un support est monté pour recevoir un tensiomètre équipé d'une lame de Wilhelmy afin d'effectuer des mesures de tension de surface. L'ensemble de la cuve peut être couvert par un capot afin de limiter l'évaporation des liquides utilisés et de protéger le dispositif des impuretés. Ce capot est en plexiglass et pourvu de larges fenêtres de kapton pour le passage du faisceau.

Quasiment toutes les pièces ont été fabriquées à l'atelier du laboratoire. La pièce principale en verre est assez particulière et nous avons fait appel à une entreprise spécialisée pour sa fabrication, de même que pour le revêtement en téflon des divers éléments concernés.

Préparation d'une monocouche

L'obtention d'une monocouche de copolymères à l'interface eau-huile est relativement simple. La cuve préalablement nettoyée (les diverses pièces étant passées à l'acide nitrique puis rincées plusieurs fois) est remplie d'eau. Le niveau peut être ajusté en aspirant l'eau avec une pompe à vide. La monocouche est ensuite déposée à la surface de l'eau selon la procédure décrite dans le chapitre précédent. Le solvant organique est ensuite ajouté délicatement dans les coins de la cuve, le long des parois du bloc externe, à l'aide d'une pipette.

L'hexadécane est le solvant que nous avons choisi pour nos expériences. Cet alcane présente l'avantage d'être relativement peu volatil et sa densité est suffisamment différente de celle de l'eau pour que la longueur capillaire de l'interface reste raisonnable.

4.2 La diffusion des Rayons X

L'interprétation d'une expérience de diffusion de rayons X se fait en comparant l'intensité mesurée expérimentalement à celle que l'on calcule pour une situation modèle.¹³³ Tant que la source peut être considérée incohérente, le moyen le plus pratique de parvenir à cela est de calculer la section efficace différentielle de diffusion $d\sigma/d\Omega$ qui se définit comme l'intensité diffusée par unité d'angle solide dans la direction \vec{k}_d (avec la polarisation \vec{e}_d) par unité de flux incident, les photons incidents se propageant selon \vec{k}_0 (polarisation \vec{e}_0). On l'obtient en calculant le flux du vecteur de Poynting par unité d'angle solide dans la direction \vec{k}_d que l'on normalise au flux incident par unité de surface perpendiculaire à la direction de propagation. L'intensité diffusée est ensuite obtenue en convoluant $d\sigma/d\Omega$ par la fonction de résolution expérimentale.

Comme nous le montrons sur la figure 4.4 nous reprenons les notations introduites lors du chapitre précédent pour les calculs de réflexion des neutrons. Le fait qui s'agisse ici de rayons X plutôt que de neutrons ne change pas le formalisme. La différence d'interaction avec la matière que l'on sonde est prise en compte par l'expression de l'indice du milieu diffusant, que nous présentons ci-après.

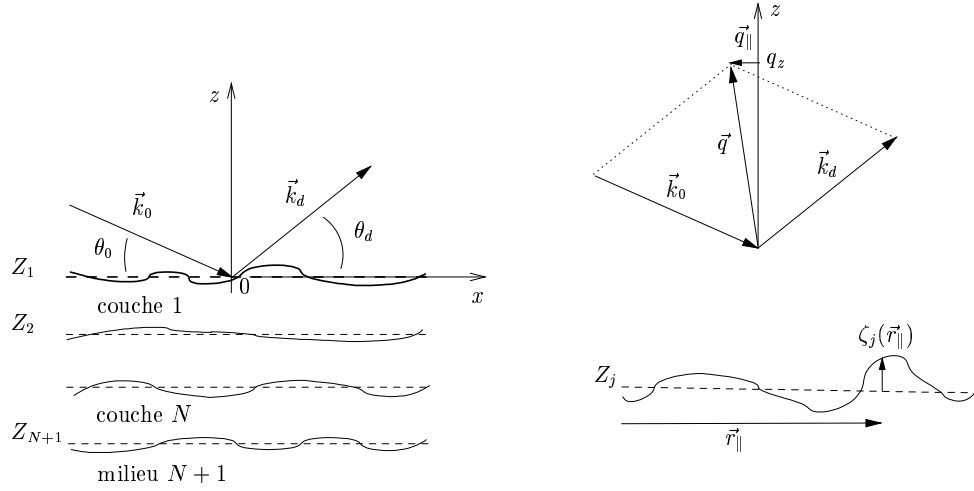


FIG. 4.4 – Diffusion de rayons X par une multicouche.

4.2.1 Interaction des rayons X avec la matière

Les rayons X peuvent interagir avec la matière selon plusieurs mécanismes^{134, 135} et nous ne considérons que la diffusion Thomson : une particule chargée est accélérée par l'onde électromagnétique puis ré-émet un rayonnement. Cette diffusion se produit beaucoup plus facilement avec les électrons qui sont légers qu'avec les noyaux qui sont nettement plus lourds. Si la fréquence du champ électromagnétique est beaucoup plus élevée que les fréquences caractéristiques des atomes (ce qui est le cas pour les atomes légers que nous considérons) les électrons peuvent être traités comme libres.^{136, 137} Un milieu est caractérisé par sa densité électronique, que l'on note ρ_e .

Approximation de Born

L'approximation la plus simple est celle de Born (appelée aussi “approximation cinématique”) qui consiste à négliger la diffusion multiple et à considérer qu'un électron ne perçoit donc que l'onde incidente. Ainsi les ondes diffusées par deux électrons séparés par le vecteur \vec{r} ne diffèrent que d'un facteur de phase $e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$, où $\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_0$ est le vecteur de diffusion. En intégrant sur l'ensemble des électrons du milieu diffusant (limite continue) l'amplitude totale diffusée doit être proportionnelle à $\int \rho_e(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r}$ et la section efficace de diffusion, proportionnelle à l'intensité, peut s'écrire

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 \left| \int \rho_e(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \right|^2, \quad (4.2)$$

où $r_e = 2.818 \times 10^{-15} m$ est le “rayon classique de l'électron”, c'est-à-dire la longueur de diffusion Thomson des électrons.

Pour un dioptré parfait de densité électronique ρ_{sub} l'équation (4.2) s'intègre pour donner

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4\pi^2 A r_e^2 \rho_{\text{sub}}^2 \delta(\vec{q}_{\parallel})}{q_z^2}, \quad (4.3)$$

où A est l'aire éclairée, \vec{q}_{\parallel} la composante du vecteur de diffusion parallèle au plan de la surface et q_z sa composante perpendiculaire au plan de la surface. La condition $\delta(\vec{q}_{\parallel})$ implique que la réflexion est spéculaire. En intégrant sur l'acceptance angulaire du détecteur et en normalisant à l'intensité incidente on obtient le coefficient de réflexion dans le cadre de l'approximation de Born : $R = 16\pi^2 r_e^2 \rho_{\text{sub}}^2 / q_z^4$. Ce résultat est une approximation de la réflexion de Fresnel calculée au chapitre précédent (équation (3.15)).

Indice optique et angle critique

Une autre description, en décrivant le milieu diffusant par un indice de réfraction, est souvent préférable. Dans le cas limite nous concernant où les fréquences des ondes électromagnétiques sont bien plus grandes que les fréquences caractéristiques des atomes, cet indice est local,^{136,137} c'est-à-dire moyenné sur des volumes de résolution uniquement et c'est pour cela que l'on peut atteindre une résolution atomique avec les rayons X. Pour des ondes avec une dépendance temporelle en $e^{i\omega t}$ l'indice optique peut s'écrire

$$n = 1 - \delta - i\beta, \quad (4.4)$$

avec

$$\delta = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho_e, \quad (4.5)$$

où λ est la longueur de l'onde électromagnétique.

Dès lors on comprend pourquoi la diffusion des rayons X par une surface peut être importante. En effet une réflexion totale des rayons X peut avoir lieu du fait que l'indice de réfraction du milieu est (légèrement) inférieur à 1. Les lois de Snell-Descartes pour la réfraction montrent que cette réflexion totale se produit pour des incidences rasantes à $\theta_0 \leq \theta_c = \sqrt{2\delta} \approx 10^{-3}$ rad.¹²¹ (Pour la réflexion sur une interface délimitant deux milieux caractérisés par δ_1 et δ_2 le même développement donne $\theta_c = \sqrt{2(\delta_2 - \delta_1)}$). Ce phénomène est d'un grand intérêt pour l'étude des surfaces puisque pour $\theta_0 < \theta_c$ seule une onde évanescente se propage dans le milieu (sous la surface) avec une longueur de pénétration nanométrique. La sensibilité à la surface en est donc plus grande.

Dans ce régime de réflexion totale la section efficace de diffusion est grande et les diffusions multiples ne peuvent pas être négligées. Il est donc nécessaire d'avoir recours à des calculs plus précis que ceux effectués dans le cadre de l'approximation cinématique. Une méthode couramment employée pour cela est l'approximation de Born de l'onde distordue.

4.2.2 Approximation de Born de l'onde distordue

L'approximation de Born de l'onde distordue (DWBA comme "Distorted-Wave Born Approximation") est une théorie perturbative qui consiste à prendre comme état non-perturbé un système aussi proche que possible du système étudié et pour lequel le champ électromagnétique peut être calculé de manière exacte, puis à lui appliquer un développement de Born.¹³⁸ Si l'on s'intéresse à un dioptre rugueux par exemple, un système de référence approprié serait le même dioptre sans rugosité. Ainsi la réflexion et la réfraction seraient

exactement prises en compte mais pas la diffusion par la rugosité.

La diffusion est en général assez faible pour que les événements simples de diffusion diffuse puissent être les seuls pris en compte et le premier ordre de DWBA est alors suffisant. Le deuxième ordre de la théorie¹³⁹ est par exemple nécessaire pour les calculs de réflectivité spéculaire de surfaces rugueuses, dont les événements simples de diffusion ne peuvent pas rendre compte.

La section efficace de réflexion pour une surface parfaitement plane et homogène (qui peut servir d'état non-perturbé dans le cadre de la DWBA) s'écrit

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{ref}} = (4\pi^2 r_e^2 \rho_{\text{sub}}^2 A / q_z^2) |t_{0,1}^0|^2 |t_{0,1}^d|^2 (\vec{e}_0 \cdot \vec{e}_d)^2 \delta(\vec{q}_{\parallel}) . \quad (4.6)$$

Cette expression exacte de la section efficace diffère de l'équation (4.3) par les termes $t_{0,1}^0$ et $t_{0,1}^d$ qui sont les coefficients de transmission de Fresnel entre le milieu supérieur (0) et le milieu inférieur (1) aux angles θ_0 et θ_d respectivement. Le coefficient $t_{0,1}^0$ est une approximation de l'onde diffusée par les fluctuations de densité électronique $\delta\rho$ et $t_{0,1}^d$ décrit la propagation de cette onde jusqu'au détecteur. $(\vec{e}_d \cdot \vec{e}_d)^2$ est un facteur de polarisation qui n'est pas pris en considération dans l'équation (4.2) qui traite d'ondes scalaires.

Pour des interfaces conformes plus complexes nous préférons utiliser un formalisme matriciel analogue à celui présenté au cours du chapitre précédent pour la réflexion des neutrons par une interface. Nous y revenons un peu plus loin.

4.2.3 Fluctuations d'interfaces

Nous considérons des interfaces liquides donc fluctuantes. Ces fluctuations sont décrites en considérant que le point de l'interface repéré par \vec{r}_{\parallel} est à la hauteur $z = Z + \zeta(\vec{r}_{\parallel})$, Z étant la hauteur moyenne de l'interface et $\zeta(\vec{r}_{\parallel})$ sa fluctuation de hauteur.

Pour une simple interface rugueuse séparant deux milieux homogènes, la section efficace de diffusion diffuse peut s'écrire

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = (A/q_z^2) r_e^2 \rho_{\text{sub}}^2 |t_{0,1}^0|^2 |t_{0,1}^d|^2 (\vec{e}_0 \cdot \vec{e}_d)^2 e^{-q_z^2 \langle \zeta^2 \rangle} \int \left(e^{q_z^2 \langle \zeta(\vec{0}) \zeta(\vec{r}_{\parallel}) \rangle} - 1 \right) e^{i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{r}_{\parallel}} d\vec{r}_{\parallel} , \quad (4.7)$$

où $\langle \zeta^2 \rangle$ est la rugosité de l'interface et $\langle \zeta(\vec{0}) \zeta(\vec{r}_{\parallel}) \rangle$ la fonction d'autocorrélation de ses fluctuations de hauteur.

Pour une interface liquide la rugosité est due aux ondes capillaires, qui sont excitées par les fluctuations thermiques et se propagent à la surface. Elles sont limitées par la gravité et par le coût énergétique associé à la déformation de l'interface. Ce coût énergétique est dû à la création d'aire interfaciale et à la courbure associées à la déformation, et il est donc gouverné par la tension de surface γ et le module de rigidité de courbure κ de l'interface. Ainsi le spectre de la rugosité peut s'écrire

$$\langle \zeta(\vec{q}_{\parallel}) \zeta(-\vec{q}_{\parallel}) \rangle = \frac{1}{A} \frac{kT}{\Delta\rho g + \gamma q_{\parallel}^2 + \kappa q_{\parallel}^4} , \quad (4.8)$$

où A est l'aire de l'interface et $\Delta\rho$ est la différence de densité entre les deux milieux. En effectuant une transformée de Fourier on obtient pour la fonction de corrélation des fluctuations de hauteur :

$$\langle \zeta(\vec{0}) \zeta(\vec{r}_{\parallel}) \rangle = kT/(2\pi\gamma) \left[K_0(r_{\parallel} \sqrt{\Delta\rho g/\gamma}) - K_0(r_{\parallel} \sqrt{\gamma/\kappa}) \right] . \quad (4.9)$$

K_0 est la fonction de Bessel modifiée du second type d'ordre 0. $K_0(x)_{x \rightarrow 0} \approx \text{Log}2 - \gamma_E \text{Log}x$ où γ_E est la constante d'Euler, et $\lim_{x \rightarrow \infty} K_0(x) = 0$. On peut alors écrire pour bonne approximation de la section efficace de diffusion :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = A r_e^2 \rho_{\text{sub}}^2 |t_{0,1}^0|^2 |t_{0,1}^d|^2 (\vec{e}_0 \cdot \vec{e}_d)^2 \frac{kT}{\gamma q_{\parallel}^2} \left(\frac{q_{\parallel}}{q_{\text{max}}} \right)^{\eta} , \quad (4.10)$$

où $\eta = (kT/2\pi\gamma)q_z^2 \cdot q_{\text{max}}$ le plus grand vecteur d'onde du spectre des ondes capillaires, de l'ordre de 2π divisé par la taille moléculaire (il ne peut pas y avoir de déformation de l'interface sur des échelles inférieures à la taille des molécules). Le plus petit vecteur d'onde de ce spectre est $q_{\text{min}} = \sqrt{\Delta\rho g/\gamma}$ (c'est l'inverse de la longueur capillaire).

4.2.4 Multicouches

Pour décrire une interface complexe, on utilise le formalisme présenté dans le chapitre précédent pour la réflexion par une multicouche. L'état non-perturbé est le milieu stratifié constitué de N couches homogènes séparées par des interfaces parfaitement planes. La méthode consiste à appliquer la DWBA dans chaque couche afin de calculer l'intensité diffusée par la multicouche rugueuse, dont les différentes interfaces fluctuent. On note Z_j la position moyenne de l'interface séparant les milieux $(j-1)$ et j (i.e. la position de l'interface de l'état non-perturbé) et $\zeta_j(x, y)$ sa fluctuation. En notant, de façon analogue au chapitre précédent

$$U(\pm k_{j,z}, z) = A_j^{\pm} e^{\pm i k_{j,z} \cdot z} , \quad (4.11)$$

on peut exprimer la section efficace de la diffusion non-spéculaire pour une polarisation s (ce qui est le cas pour nos expériences) comme¹³⁸ :

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k_0^4}{16\pi^2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \sum_{\pm} \sum_{\pm} \sum_{\pm} \sum_{\pm} \\ U^{(s)}(\pm k_{0j,z}, Z_j) U^{(s)}(\pm k_{dj,z}, Z_j) U^{(s)*}(\pm k_{0k,z}, Z_k) U^{(s)*}(\pm k_{dk,z}, Z_k) \\ \tilde{Q}_{j,k}(\pm k_{0j,z} \pm k_{dj,z}, \pm k_{0k,z} \pm k_{dk,z}) , \end{aligned} \quad (4.12)$$

avec

$$\begin{aligned} \tilde{Q}_{j,k}(q_z, q'_z) = A \frac{(n_j^2 - n_{j-1}^2) (n_k^2 - n_{k-1}^2)^*}{q_z q_z^*} (\vec{e}_0 \cdot \vec{e}_d)^2 e^{-\frac{1}{2}[q_z^2 \langle \zeta_j^2 \rangle + (q_z^*)^2 \langle \zeta_k^2 \rangle]} \\ \int d\vec{R}_{\parallel} e^{i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{R}_{\parallel}} \left(e^{q_z q_z^* \langle \zeta_j(\vec{0}) \zeta_k(\vec{R}_{\parallel}) \rangle} - 1 \right) . \end{aligned} \quad (4.13)$$

Comme les réflexions sur toutes les interfaces ont été considérées, toutes les combinaisons possibles des vecteurs d'ondes incident et diffusé apparaissent dans la formule. Pour plus de simplicité nos calculs se limitent à des multicouches fluctuant de manière conforme : $\zeta_k(\vec{r}_{||})$ ne dépend pas de k . Le terme $(\vec{e}_0 \cdot \vec{e}_d)^2$ est un terme de polarisation qui vaut 1 pour nos expériences où nous mesurons la diffusion dans le plan d'incidence.

Pour une multicouche donnée située à l'interface entre deux liquides connus, on peut ainsi calculer la section efficace de diffusion diffuse. Un programme écrit par Jean Daillant effectue ce calcul et convolue la section efficace par la résolution expérimentale, produisant un résultat que l'on peut comparer aux intensités mesurées expérimentalement.

4.3 Expériences réalisées

L'intensité diffusée est proportionnelle au volume d'éléments diffuseurs. Lors d'une diffusion par une surface ce volume est extrêmement faible et il est nécessaire de disposer d'un flux incident très élevé pour avoir un signal mesurable. De plus, l'interface entre deux liquides présente d'inconvénient de ne pas être directement accessible à la mesure mais "enfouie", et le faisceau doit traverser un volume de liquide pour l'atteindre. Une partie des photons sera ainsi perdue par diffusion et absorption par le liquide traversé, et le besoin d'un flux incident élevé en est renforcé.

Une expérience de diffusion par une interface liquide exige une très bonne résolution et donc un rayonnement très peu divergent. Ainsi pour réaliser des mesures de diffusion de rayons X par une interface liquide, il faut disposer d'un faisceau à la fois très intense et très peu divergent, autrement dit : d'une source très "brillante". Seul un synchrotron (et même un synchrotron de troisième génération) permet d'atteindre la brillance nécessaire.

Le rayonnement synchrotron est une émission de photons qui accompagne l'accélération (et notamment la déviation) de particules chargées. Ce rayonnement constitue une perte d'énergie pour la particule accélérée et peut être vu comme un effet parasite, mais il possède des propriétés remarquables (comme la possibilité d'avoir une brillance élevée dans la gamme des rayons X par exemple) qui ont conduit à fabriquer des appareils dédiés à sa production : les synchrotrons.

Un synchrotron fonctionne généralement de la façon suivante : des particules chargées sont accélérées par un accélérateur linéaire puis par un accélérateur circulaire avant d'être stockées dans un anneau ("de stockage") où elles circulent en émettant un rayonnement synchrotron. Cette émission se produit à chaque fois que la trajectoire des particules est déviée (par un aimant de courbure) mais on peut également ajouter des dispositifs (des "wigglers" ou des "onduleurs") permettant de produire un rayonnement dans les portions droites de l'anneau. Des sorties sont ménagées dans l'anneau afin de récupérer les rayons X ainsi produits et des installations expérimentales sont disposées autour de l'anneau pour les exploiter.

4.3.1 Description du dispositif expérimental

Nos mesures de diffusion de rayons X ont été effectuées sur la ligne BM32 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), à Grenoble. Les photons sont produits lors du passage des électrons de l'anneau dans un aimant de courbure.

Le dispositif expérimental permettant de réaliser les mesures de la diffusion des rayons X par les monocouches de copolymères à l'interface eau-hexadécane dans notre cuve de Langmuir est représenté schématiquement sur la figure 4.5 et détaillé ci-après.

Le faisceau incident

Afin de minimiser leur absorption par l'alcane, nous utilisons des photons de 20 keV ce qui correspond à une longueur d'onde $\lambda = 0.62 \text{ \AA}$. Cette longueur d'onde est sélectionnée au moyen d'un monochromateur (cristaux de silicium). Le faisceau de rayons X utilisé peut ainsi être "monochromaté" avec une bande passante $\delta\lambda/\lambda \approx 10^{-4}$. Ce monochromateur n'écarte pas les harmoniques de la longueur d'onde désirée et ces harmoniques sont atténuées par les réflexions successives sur plusieurs miroirs, notamment ceux permettant de régler l'incidence du faisceau.

En effet, le faisceau est envoyé sur l'interface que nous souhaitons étudier au moyen d'un ou plusieurs miroir(s) qui permet(tent) de régler l'angle d'incidence. Pour nos expériences à l'interface eau-hexadécane l'angle critique (calculé à partir des valeurs du tableau 4.1) est de $4.8 \times 10^{-4} \text{ rad}$. Nous avons travaillé avec un angle d'incidence $\theta_0 \approx 3.7 \times 10^{-4} \text{ rad}$.

La taille du faisceau est réglée par un jeu de fentes, placée en amont de la cellule et appelés "fentes d'entrée". Lors de nos expériences, le faisceau incident mesurait $12 \mu\text{m}$ de haut sur $500 \mu\text{m}$ de large. Pour un angle d'incidence donné, ces dimensions déterminent la taille de la surface éclairée par le faisceau, appelée "empreinte" du faisceau.

Avant que le faisceau incident ne rencontre l'interface, son intensité est mesurée par des photodiodes que l'on appelle "moniteur". Cela permet de connaître en temps réel l'évolution du flux incident au cours du temps. En effet le nombre d'électrons en circulation dans l'anneau diminue régulièrement et le flux de photons émis décroît donc également jusqu'à la réinjection d'électrons dans l'anneau, qui marque le démarrage d'un nouveau cycle.

La cuve

La cuve de Langmuir est placée au centre du dispositif. Elle est montée avec le boîtier électronique commandant le déplacement des barrières et assurant la lecture de l'aire disponible à la monocouche via le potentiomètre. Elle est recouverte de son capot (qui n'est pas montré sur la figure 4.2) afin de la protéger des impuretés environnantes et de limiter au maximum l'évaporation de l'hexadécane lorsque celui-ci est dans la cuve. La cuve est montée sur des pieds anti-vibrations qui l'isolent des perturbations mécaniques extérieures. Sa hauteur peut être réglée par des moteurs avec une précision de $2 \mu\text{m}$.

Le faisceau de rayons X traverse la fenêtre d'entrée (en kapton) du capot, puis la fenêtre

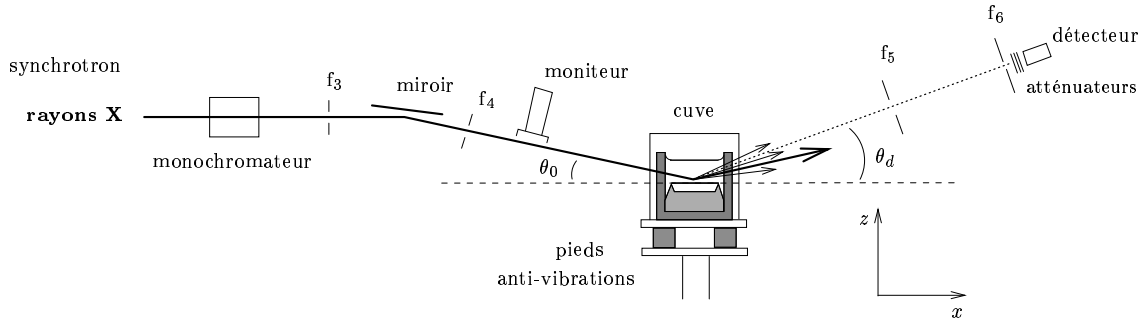


FIG. 4.5 – Dispositif expérimental pour les mesures de diffusion des rayons X par l'interface. f_3 et f_4 sont des fentes d'entrée, elles déterminent la taille du faisceau incident. f_5 et f_6 sont les fentes de détection, elles déterminent l'angle solide observé par le détecteur.

d'entrée (en téflon) de la cuve et l'hexadécane avant de rencontrer l'interface. Les photons diffusés traversent eux aussi une partie de l'hexadécane puis la fenêtre de sortie de la cuve puis la fenêtre de sortie du capot.

Détection des photons diffusés

Le flux de photons diffusé dans une direction donnée est mesuré par un détecteur à scintillation (cristaux de NaI dopés au tellure). L'énergie des photons X est ainsi convertie en photons optiques, et le signal est amplifié et converti en courant électrique par un photomultiplicateur. Si le flux de photons est trop élevé le détecteur sature et la mesure n'est pas fiable. Un jeu de feuilles de cuivre est utilisé pour atténuer si besoin le flux de photons arrivant dans le détecteur.

L'angle solide observé par le détecteur est déterminé par deux fentes. Selon leur ouverture la résolution expérimentale est plus ou moins fine. Lors de nos mesures les hauteurs d'ouverture de ces fentes (f_5 et f_6 sur la figure 4.5) étaient respectivement de 1 mm et 200 μm , et les largueurs d'ouverture de 20 mm et 10 mm.

Le détecteur et ses fentes sont montés sur un goniomètre, et un bras motorisé détermine la direction \vec{k}_d de la diffusion observée. Lors de nos expériences nous n'avons mesuré que la diffusion dans le plan d'incidence (xOz) et la position du détecteur est repérée par l'angle θ_d .

4.3.2 Déroulement d'une expérience

La première étape d'une expérience de diffusion de rayons X consiste à aligner le faisceau et les différents éléments décrits dans la section précédente. Cette opération est effectuée avec le plus grand soin car nos expériences nécessitent une très grande précision angulaire. On positionne les fentes et on oriente les miroirs de manière à obtenir l'incidence désirée et à maximiser le flux de photons. On s'assure que le faisceau passe bien par le centre du goniomètre, qui est le centre de rotation du bras portant le détecteur et

le point en direction duquel le détecteur et ses fentes sont toujours pointés. Comme on travaille avec un angle d'incidence θ_0 constant ces réglages ne sont en principe pas à refaire au cours de l'expérience. Cependant les électrons ne circulent pas toujours exactement à la même position dans l'anneau du synchrotron et le faisceau de rayons X qu'ils fournissent peut se décaler au cours du temps. Certains réglages sont donc régulièrement vérifiés et réajustés au besoin au cours de l'expérience.

Différents paramètres expérimentaux doivent ensuite être mesurés car leur connaissance précise sera nécessaire pour traiter correctement les données. L'absorption des photons par les différents atténuateurs placés devant le détecteur peut être calculée mais les épaisseurs des feuilles de cuivre ne sont pas connues avec une précision suffisante. Il est donc préférable de mesurer les rapports des intensités mesurées avec les différents atténuateurs pour une diffusion donnée, afin de calibrer leur absorption.

Les tailles des fentes du détecteur sont réglées mécaniquement et la hauteur indiquée pour f_6 (200 μm) est assez peu précise. Il est pourtant nécessaire de la connaître précisément car la résolution expérimentale en dépend. On peut l'évaluer plus précisément au moyen du faisceau : comme l'ouverture de la fente est beaucoup plus grande que la hauteur du faisceau (12 μm) l'intensité $I(\theta_d)$ mesurée autour du faisceau direct ($\theta_d = -\theta_0$) à l'allure d'un trapèze dont la largeur à mi-hauteur est l'ouverture angulaire sous laquelle la fente est vue depuis le centre du goniomètre. Les distances du centre du goniomètre aux différentes fentes étant connues, on détermine ainsi la hauteur de f_6 . On l'évalue à 150 ± 10 μm ce qui est nettement plus étroit que les 200 μm affichés.

Enfin le moniteur, qui nous permet de connaître le flux incident et intervient dans la normalisation des données, présente un "courant noir" : il indique un flux non-nul quand il n'y a pourtant aucun photon. Les flux qu'il mesure sont donc surestimés d'une valeur proportionnelle au temps de comptage. On peut facilement mesurer cette constante en procédant à des mesures sans faisceau réalisées dans le noir complet.

Une fois les réglages et les mesures préalables effectués, on peut commencer à utiliser notre cuve de Langmuir. Les premières mesures que l'on fait alors concernent l'interface eau-air. Cela permet de s'assurer du bon positionnement de l'interface dans le dispositif expérimental. De façon générale nous prenons comme indication de sa planéité la qualité de la réflexion du faisceau sur l'interface. Pour améliorer la planéité on joue sur le volume d'eau au moyen d'une pipette Pasteur que l'on plonge dans le puits de la cuve. Après cet ajustement du niveau d'eau, on obtient une réflexion quasi-totale (90%) à la surface de l'eau.

On ajoute ensuite de l'hexadécane dans la cuve et on procède à nouveau à une optimisation de la réflectivité de l'interface en jouant sur le volume d'eau dans la cuve. Nous procédons de même pour l'étude des monocouches de copolymères à l'interface eau-hexadécane : un premier réglage du niveau d'eau est effectué pour la monocouche à la surface de l'eau, puis ce réglage est affiné une fois l'alcane ajouté dans la cuve. Lorsqu'une monocouche est présente à l'interface l'eau n'est pas prélevée et ajoutée dans le puits (ce qui obligerait à traverser la monocouche avec la pipette Pasteur) mais derrière les barrières mobiles.

Aucune fuite n'a été observée au cours des expériences que nous avons réalisées.

Comme on peut le voir sur la figure 4.6, un net signal réfléchi est détecté à l'interface eau-hexadécane, suggérant que notre cuve fournit effectivement une interface liquide assez plane et contrôlée. Ce signal s'accompagne cependant d'un faisceau transmis indiquant que la planéité n'est pas parfaite, et la somme des intensités transmise et réfléchie est inférieure à l'intensité totale mesurée en l'absence d'interface. Une partie du faisceau est donc perdue, éventuellement réfractée par l'interface puis absorbée par la cuve. Les réflectivités que l'on obtient à l'interface eau-alcane sont moins bonnes qu'à l'interface eau-air. Ainsi la réflectivité mesurée n'était que de 0.52 pour l'interface eau-hexadécane "nue" mais elle était plus importante lorsqu'une monocouche était présente à l'interface et augmentait au fur et à mesure que l'on comprimait cette monocouche. Pour une monocouche de copolymère 63/356 par exemple, la réflectivité était de 0.52 à 5000 Å²/molécule, 0.65 à 2300 Å²/molécule, 0.70 à 1600 Å²/molécule et 0.81 à Å²/molécule. Cette amélioration de la planéité est sans doute due à la diminution de la tension de surface (et donc de la longueur capillaire) qui accompagne la compression de la monocouche.

L'ancrage de l'interface sur les arêtes des wafers nous a semblé tout à fait satisfaisant (et notamment très stable) au cours de ces mesures. Le niveau de l'interface peut être estimé en mesurant l'intensité à $\theta_d = -\theta_0$ (faisceau direct) et en montant progressivement la cuve jusqu'à ce que le faisceau direct ne soit plus détecté. On place ensuite le détecteur à $\theta_d = \theta_0$ (faisceau réfléchi) et on règle plus finement la hauteur de la cuve de manière à maximiser l'intensité détectée. La largeur du pic réfléchi ainsi que sa position angulaire donnent une indication sur la courbure éventuelle de l'interface. Ces divers indicateurs ont montré des variations reproductibles (et attendues) à 2 µm près du niveau de l'interface en fonction des quantités d'eau retirées ou ajoutées, et le faisceau réfléchi s'est toujours trouvé proche de $\theta_d = \theta_0$ sans signe d'élargissement particulier.

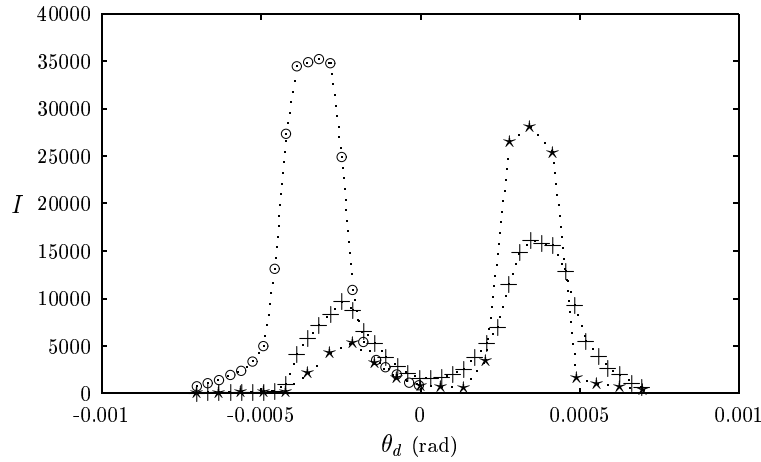


FIG. 4.6 – Intensité mesurée (normalisé au moniteur) lorsque la cuve est abaissée et que le faisceau traverse l'alcane sans être dévié (○) et lorsque le faisceau se réfléchit sur l'interface eau-hexadécane contenant une monocouche de copolymères 63/356 comprimée à 7500 Å²/molécule (+) et à 1000 Å²/molécule (*).

Une fois que la réflectivité a été maximisée en ajustant le niveau d'eau et en réglant

la hauteur de la cuve on procède à des mesures de diffusion diffuse, jusqu'à $\theta_d = 0.17$ rad environ. La diffusion par l'alcane est la contribution dominante au bruit de fond et afin de l'évaluer on procède aux mêmes mesures de diffusion en ayant préalablement abaissé la cuve de manière à ce que le faisceau ne rencontre pas l'interface (cf. figure 4.7). Cette mesure de la diffusion par l'alcane pourrait en principe être faite une seule fois pour l'ensemble de nos mesures, mais nous l'avons régulièrement effectuée (environ une fois toutes les deux acquisitions de diffusion par l'interface) afin de contrôler sa reproductibilité et de s'assurer de l'absence de problème lié aux fenêtres ou au niveau d'alcane dans la cuve. Des monocouches de copolymères 63/356, 131/764, 370/580 et 375/1730 ont ainsi été étudiées.

4.4 Traitement des données

Les données mesurées sont traitées afin d'obtenir une intensité "absolue" que l'on peut comparer à une situation modèle, pour laquelle on calcule la section efficace de diffusion que l'on convolve par la résolution expérimentale.

4.4.1 Normalisation

La première étape consiste à normaliser toutes les intensités mesurées (diffusion par l'interface et diffusion par l'alcane seul) par les mesures du moniteur corrigées du courant noir. On s'affranchit ainsi des variations du flux incident de photons au cours du temps. L'intensité du faisceau direct (traversant l'alcane) est alors constante au cours de l'expérience, et on normalise les données à cette intensité directe.

Une autre méthode envisageable serait de normaliser les données par l'intensité réfléchie plutôt que l'intensité directe. Cela reviendrait à supposer que la partie du faisceau qui n'est pas réfléchi n'est pas diffusée par l'interface. Deux acquisitions distinctes ont été effectuées pour la diffusion par l'interface eau-hexadécane. Le niveau de l'eau n'avait pas été optimisé pour la première acquisition et la réflectivité n'était que de 0.45 (contre 0.52 pour la deuxième acquisition). Les deux jeux de données se superposent si on les normalise au faisceau direct et pas si on les normalise au faisceau réfléchi. Cela nous incite donc à opter pour une normalisation au faisceau direct.

4.4.2 Estimation du bruit de fond

Le signal diffusé est très faible et une soustraction correcte du bruit de fond est essentielle pour obtenir des données exploitables. Ce bruit de fond est quasi-intégralement dû à la diffusion par l'alcane, que l'on mesure en abaissant la cuve de manière à ce que le faisceau ne rencontre pas l'interface. Comme cela est illustré sur la figure 4.7, lorsque l'on mesure la diffusion par l'interface une partie des photons diffusés par l'hexadécane viennent du faisceau réfléchi dont la direction est décalée d'un angle $2\theta_0$ par rapport au

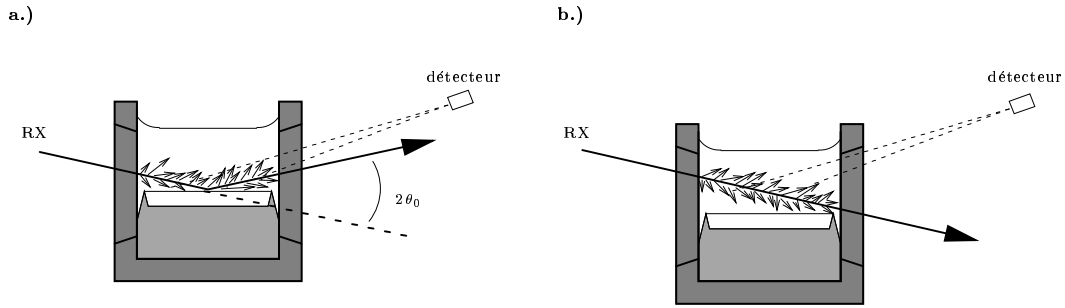


FIG. 4.7 – Diffusion des rayons X par l'alcane. a.) illustration de cette diffusion lors d'une mesure de la diffusion par l'interface. b.) afin de l'estimer on mesure l'intensité diffusée par l'alcane lorsque la cuve est abaissée et que le faisceau ne rencontre pas l'interface.

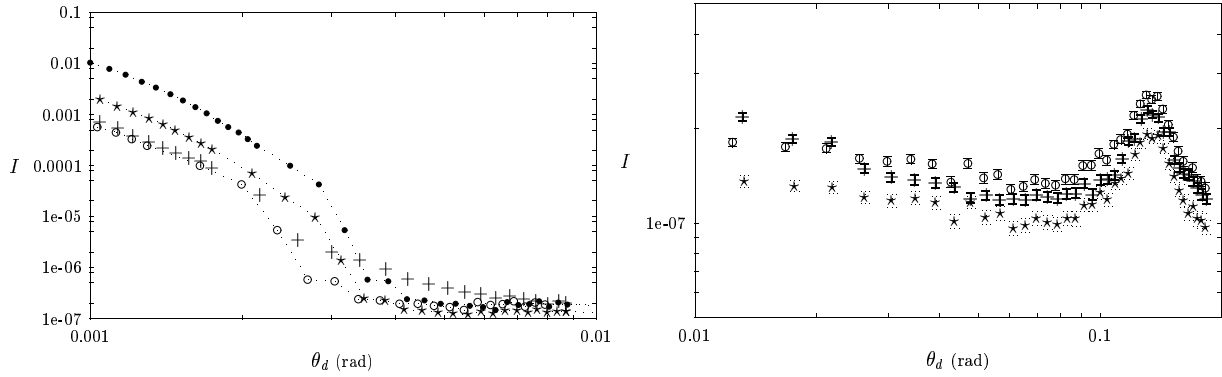


FIG. 4.8 – Comparaison du signal mesuré lorsque le faisceau rencontre l'interface eau-hexadécane (+) et lorsque la cuve est abaissée (○). Ce dernier signal correspond (à un facteur multiplicatif près) à la diffusion du faisceau incident par l'hexadécane, et ce même signal décalé de $2\theta_0$ (●) correspond à la diffusion du faisceau réfléchi par l'hexadécane (cette courbe n'est pas représentée sur le graphique de droite car $\theta_0 \ll \theta_d$ et elle se superpose à la précédente). Le bruit à soustraire calculé selon l'équation (4.14) avec $R = 0.52$ est également représenté (*).

faisceau incident. Ainsi la diffusion par l'alcane que l'on doit soustraire aux données est la somme de deux contributions : la diffusion du faisceau incident et la diffusion du faisceau réfléchi.

Notons $B_s(\theta_d)$ la diffusion par l'hexadécane lorsque le faisceau rencontre l'interface (c'est donc le bruit que l'on doit soustraire aux données de diffusion par l'interface) et $B_m(\theta_d)$ la diffusion par l'hexadécane mesurée en abaissant la cuve. On peut ainsi écrire en première approximation que

$$B_s(\theta_d) = \frac{1}{2}B_m(\theta_d) + \frac{R}{2}B_m(\theta_d - 2\theta_0) , \quad (4.14)$$

où R est la réflectivité de l'interface. On a simplement considéré que les trajets des faisceaux incident et réfléchi dans l'alcane étaient la moitié du trajet du faisceau lorsque la cuve est abaissée, en pondérant l'intensité réfléchie par R .

Comme on peut le voir sur la figure 4.8 ce traitement simpliste du bruit de fond (on a considéré un faisceau ponctuel parfaitement centré sur une interface parfaitement plane) est insuffisant : à petit θ_d le bruit de fond ainsi estimé est supérieur au signal mesuré lorsque le faisceau rencontre l'interface, tandis qu'à grand θ_d la diffusion par l'interface doit être quasi-nulle et le bruit de fond devrait se superposer au signal mesuré (le pic observable à grand θ_d est un pic de structure de l'alcane). Il est donc nécessaire de considérer la situation de manière plus réaliste.

Tout en considérant l'interface comme parfaitement plane (ce qui facilite grandement les calculs) il semble probable que son centre ne coïncide pas parfaitement avec le centre de l'empreinte du faisceau et avec le centre du goniomètre. L'alignement du faisceau décrit précédemment ne peut en effet pas être parfait et d'éventuelles petites imperfections de l'interface peuvent décentrer la position de réflexion optimale du faisceau. Ces décalages sont illustrés sur la figure 4.9 et doivent être faibles : étant données les observations que l'on peut faire avec le faisceau il semble que le centre du goniomètre (point G) ne peut pas être décalé verticalement de plus de quelques microns, et l'empreinte du faisceau ne peut certainement pas être décalée de plus de 2 cm (distance OC) sans quoi elle atteindrait le bord de la cuve. Notons que comme l'angle d'incidence θ_0 est très petit un décalage horizontal de 2 cm correspond à un décalage vertical de seulement 8 μm .

En prenant en compte la largeur du faisceau et en considérant que le volume observable depuis le détecteur est un pinceau de largeur constante plus petite que la largeur de la cuve, on peut calculer que

$$B_s(\theta_d) = \left[\frac{1}{2} - \frac{x_G - z_G/\theta_d}{h/\theta_0} \right] B_m(\theta_d) + \left[\frac{1}{2} + \frac{x_G - z_G/\theta_d}{h/\theta_0} \right] R B_m(\theta_d - 2\theta_0) , \quad (4.15)$$

où x_G et y_G sont les coordonnées du point G dans le repère ayant pour origine le centre de l'empreinte du faisceau (cf. figure 4.9) et h est la hauteur du faisceau incident (12 μm). On voit qu'avoir le centre du goniomètre hors de l'interface (z_G non-nul) rend le poids relatif des deux contributions au bruit de fond dépendant de θ_d .

Avec $x_G = -9$ mm et $z_G = 10$ μm le bruit de fond $B_s(\theta_d)$ a l'allure montrée sur la figure 4.10 qui est certainement assez proche de la réalité : l'intensité diffusée par l'alcane est toujours inférieure ou égale au signal mesuré lorsque l'interface diffuse et on ne mesure

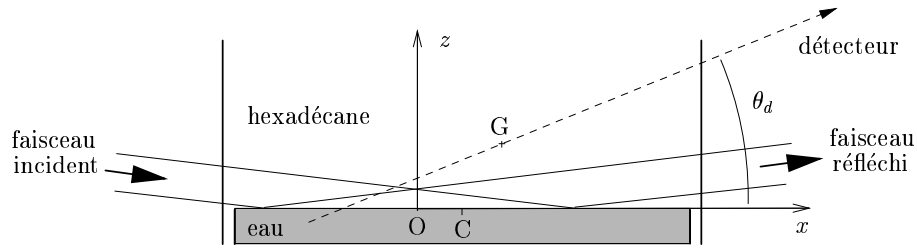


FIG. 4.9 – Décalages du faisceau et du centre du goniomètre par rapport au centre de l'interface. Le centre du faisceau rencontre l'interface au point O, et le détecteur tourne autour du point G. C est le centre de la cuve

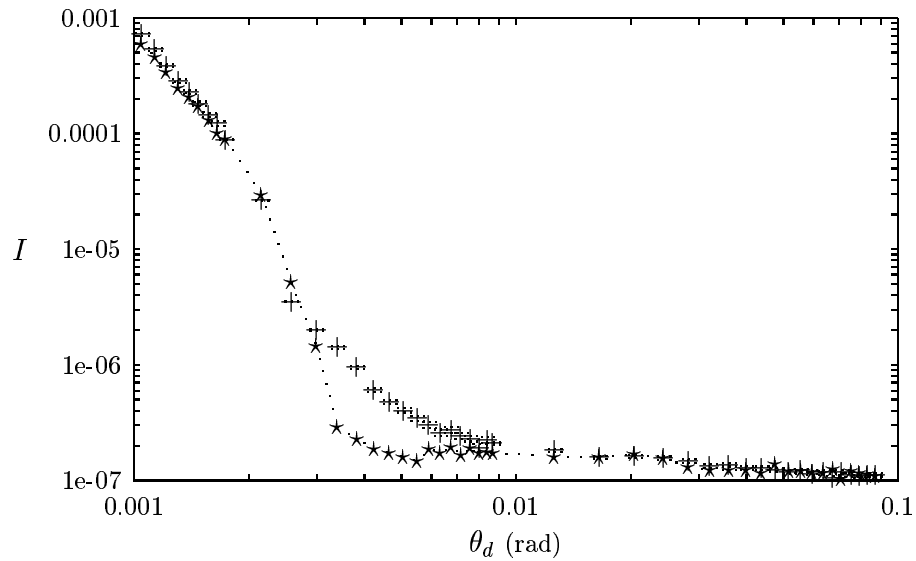


FIG. 4.10 – Bruit de fond calculé (*) grâce à la formule (4.15) avec le centre du goniomètre situé $10 \mu\text{m}$ au-dessus de l'interface et décalé de 9 mm par rapport au centre de l'empreinte du faisceau, comparé au signal mesuré lorsque le faisceau rencontre l'interface eau-hexadécane (+).

que de la diffusion par l'alcane à grand angle.

Contrairement à l'hypothèse retenue pour ces calculs, le volume vu par le détecteur n'est pas un pinceau étroit et nous avons poussé nos calculs plus loin afin de le prendre en compte. La position du centre de la cuve a alors une importance (contrairement au calcul précédent où la distance OC n'intervenait pas : seule la position du centre du goniomètre relativement à l'empreinte du faisceau était pertinente) car on raisonne sur les volumes d'alcane traversés par les faisceaux (direct ou réfléchi) et contenus dans l'angle solide perçu par le détecteur. Ces volumes sont donc délimités à la fois par les bords de la cuve, les dimensions et la position du faisceau incident et l'angle solide d'observation du détecteur. Il n'est pas possible d'en donner une expression simple et générale en fonction de θ_d , x_G , z_G et x_C , et nous avons eu recours à un peu de programmation informatique afin de calculer les facteurs pondérant les contributions de $B_m(\theta_d)$ et $RB_m(\theta_d - 2\theta_0)$ au bruit de fond $B_s(\theta)$. Pour des paramètres proches de ceux mentionnés plus haut (centre du goniomètre un peu au-dessus de l'interface) et un décalage de quelques millimètres par rapport au centre de la cuve on obtient des résultats proches de ce que l'on a présenté sur la figure 4.10. L'effet calculé pour ces paramètres avec la formule (4.15) est qualitativement exact : $B_s(\theta_d)$ est assez proche de $B_m(\theta_d)$ à petit θ_d , et c'est pourquoi il est en dessous de l'intensité mesurée lorsque le faisceau rencontre l'interface.

Nos calculs permettent de déterminer des bruits de fond réalistes (à partir des mesures faites lorsque la cuve est baissée) qui sont en bon accord avec nos données. Nous avons pour cela introduit de nouveaux paramètres (x_G , z_G et x_C) dont on ignore la valeur exacte, et soustraire un bruit de fond calculé avec précision nous obligerait à faire des choix quelque peu arbitraires pour ces paramètres. Il semble donc difficile de déterminer ainsi le bruit de fond que l'on doit soustraire à nos données.

Cependant, quelques soient les valeurs des paramètres inconnus on remarque que l'allure de $B_s(\theta_d)$ est toujours la même à partir d'un certain angle. En effet, les deux contributions à $B_s(\theta_d)$ ne diffèrent que d'un décalage de $2\theta_0$ et sont donc très proches l'une de l'autre lorsque $\theta_d \gg \theta_0$ (en pratique cela est vrai pour $\theta_d > 4 \times 10^{-3}$ rad). Par ailleurs nos différents calculs ont montré que la somme des coefficients à appliquer aux deux contributions était peu dépendante de θ_d . Ainsi dans cette gamme angulaire le bruit de fond à soustraire est très proche du bruit de fond mesuré en abaissant la cuve, auquel on applique un facteur multiplicatif (de l'ordre de 0.9 pour toutes nos données) de manière à le faire coïncider avec les données à grand angle.

Nos calculs ont également montré qu'à petit θ_d un $B_s(\theta_d)$ réaliste est proche de ce que l'on a mesuré avec la cuve baissée, sans opérer de décalage angulaire. On procédera donc comme cela est illustré sur la figure 4.11 : en soustrayant le bruit de fond mesuré $B_m(\theta_d)$ (toujours avec un facteur multiplicatif), tout en considérant que ce traitement est assez fiable dans la gamme $\theta_d > 4 \times 10^{-3}$ rad, et seulement indicatif à plus petit θ_d .

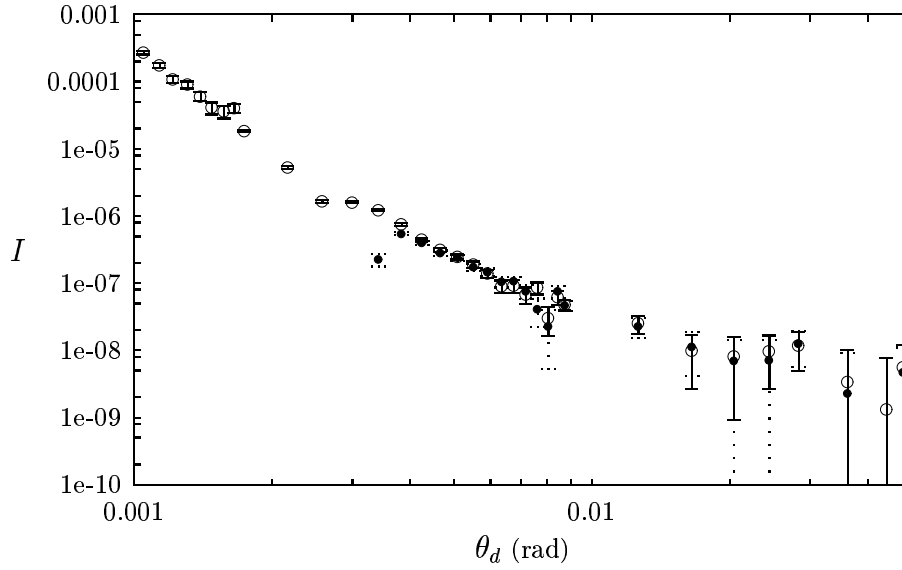


FIG. 4.11 – Intensité diffusée par l'interface eau-hexadécane après soustraction du bruit de fond : en soustrayant $0.9 \times B_m(\theta_d)$ (\circ) et en soustrayant $0.9 \times B_m(\theta_d - 2\theta_0)$ (\bullet).

4.4.3 Résolution expérimentale

Dans l'intégration qui conduit à la section efficace l'effet de la résolution expérimentale en q_z n'est pas compris et doit être explicitement pris en compte par une convolution. Une ouverture angulaire $\delta\theta_d$ se traduit sur la composante verticale q_z du vecteur de diffusion par une largeur $\delta q_z = (2\pi/\lambda) \cos\theta_d \delta\theta_d$. Il est possible de calculer $\delta\theta_d$ en fonction de θ_d et de prendre en compte la convolution expérimentale dans le programme calculant la section efficace, de façon à produire un résultat directement comparable aux données expérimentales.

Si l'interface est légèrement courbée, les photons du faisceau incident ne vont pas tous avoir exactement le même angle d'incidence, et il est possible d'inclure cet effet dans la fonction de résolution. On ajoute alors un terme constant δq_{z0} dans le calcul de la largeur de la fonction de résolution. En supposant une courbure symétrique et régulière de l'interface (vue comme une portion de la surface d'un cylindre) cette constante peut se traduire en terme de rayon de courbure. Des rayons de courbure de plusieurs dizaines de mètres semblent possibles (cela correspond pour l'interface à un dénivelé de quelques microns) et cela se traduirait par une constante δq_{z0} de l'ordre de 10^8 m^{-1} .

4.5 Résultats

Nous disposons de données expérimentales et d'équations permettant de calculer l'intensité diffusée par une interface modèle. Le formalisme en multicouche de ces calculs permet de prendre en compte des structures variées pour l'interface. On peut alors confronter nos résultats expérimentaux à des intensités calculées pour des monocouches de copo-

lymères et chercher à déterminer ainsi la tension de surface et la rigidité de la monocouche. Avant cela nous comparons nos mesures au calcul pour la diffusion par l'interface eau-alcane nue, qui ne comporte aucun paramètre libre, afin de tester la fiabilité de nos mesures.

	Eau	Hexadécane	PtBS	PSSNa	PSSH	PS
$\rho_e (\times 10^{29} \text{m}^{-3})$	3.34	2.68	3.3	6.6	6.0	3.5
$\delta (\times 10^{-7})$	5.77	4.61	5.69	11.4	10.3	6.0

TAB. 4.1 – Densités électroniques des liquides et des polymères que nous utilisons pour nos expériences, et les valeurs de δ correspondantes pour des rayons X de 20 keV.

4.5.1 L'interface eau-alcane

Les propriétés de l'interface eau-hexadécane nue sont connues. Les densités électroniques des deux milieux sont indiquées dans le tableau 4.1 et leur interface a une tension $\gamma = 53 \text{mN/m}$ (et γ est trop élevée pour que l'on puisse être sensible au module de rigidité de courbure de l'interface). On calcule la section efficace diffusée pour une interface ayant ces paramètres, et le résultat est en bon accord (figure 4.12) avec les données expérimentales si on prend une hauteur de $160 \mu\text{m}$ pour la fente f_6 une constante $\delta q_{z0} = 2.5 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$ dans la convolution.

Cette constante correspond à une interface courbée avec un rayon d'environ 30 m, ce qui se traduit par une différence de hauteur d'environ $4 \mu\text{m}$ entre le centre et les bords de l'interface (en la supposant courbée de façon symétrique). Les mesures de réflectivité indiquent que l'interface est plus plate quand une monocouche de copolymères est présente, et il paraît probable que cette valeur de δq_{z0} ne convienne pas à toutes nos mesures.

4.5.2 Monocouches de copolymères

L'intensité diffusée par l'interface eau-hexadécane comportant une monocouche de copolymères a été mesurée pour différents copolymères à différentes aires moléculaires. De façon générale, les données ont été acquises après avoir laissé un peu de temps (au moins 30 minutes, ou le temps de mesurer la diffusion par l'alcane) s'écouler à aire moléculaire constante afin de permettre une éventuelle première relaxation de la monocouche (correspondant à l'évolution à temps courts observée à l'interface eau-air, cf. chapitre 3). Afin de favoriser cet équilibre il nous est arrivé de faire une première compression de la monocouche puis de revenir à des aires moléculaires plus grandes.

Les monocouches ont toutes été déposées à la surface de l'eau à partir d'un mélange de diméthylsulfoxyde et de chloroforme. Comme pour les monocouches étudiées à l'interface eau-air (chapitre 3) les compressions ont toujours eu lieu à des vitesses de l'ordre de $-7 \text{ \AA}^2/\text{s}$. Le temps d'une acquisition de données est à chaque fois de l'ordre de 1h30.

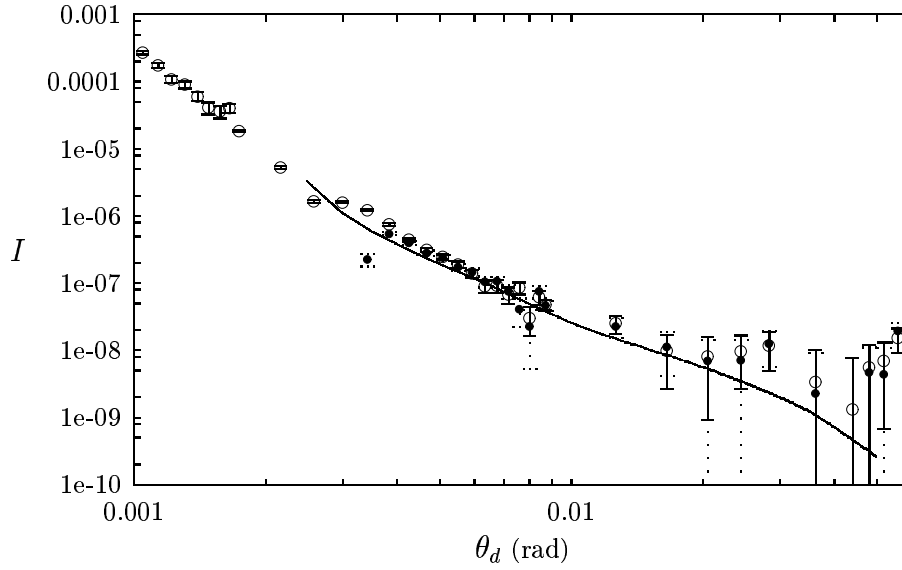


FIG. 4.12 – Intensité diffusée par l'interface eau-hexadécane. Le résultat obtenu expérimentalement en soustrayant $0.9 \times B_m(\theta_d)$ (○) et en soustrayant $0.9 \times B_m(\theta_d - 2\theta_0)$ (●) et comparé à la diffusion calculée avec $\delta q_{z0} = 2.5 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$.

La monocouche de copolymère 131/764 a été déposée à la surface de l'eau à une aire moléculaire de $13000 \text{ Å}^2/\text{molécule}$, puis comprimée à $12000 \text{ Å}^2/\text{molécule}$ avant d'ajouter l'hexadécane dans la cuve. Elle a ensuite subi une première compression jusqu'à $\mathcal{A} = 5000 \text{ Å}^2/\text{molécule}$ puis les barrières ont été écartées jusqu'à une aire de $12000 \text{ Å}^2/\text{molécule}$ où la première acquisition de données a eu lieu. Les acquisitions suivantes ont eu lieu après compressions à 10000, 5000 et $3000 \text{ Å}^2/\text{molécule}$.

La monocouche de copolymère 375/1730 a été déposée à $\mathcal{A} = 44000 \text{ Å}^2/\text{molécule}$, puis comprimée à $36000 \text{ Å}^2/\text{molécule}$. L'hexadécane a ensuite été ajouté et la monocouche a été comprimée jusqu'à $12000 \text{ Å}^2/\text{molécule}$ avant d'être ramenée à $15000 \text{ Å}^2/\text{molécule}$. Une première acquisition de données a alors eu lieu, suivie de deux autres pour des aires de 12000 et $8000 \text{ Å}^2/\text{molécule}$.

Le copolymère 63/356 a été déposé sur l'eau à $8900 \text{ Å}^2/\text{molécule}$. L'hexadécane a été versé dans la cuve et la monocouche a été comprimée à $7500 \text{ Å}^2/\text{molécule}$. Les acquisitions de données se sont succédées à des aires de 7500, 5000, 2300, 1600 et $1000 \text{ Å}^2/\text{molécule}$.

Les figures 4.13, 4.14 et 4.15 montrent les résultats de ces acquisitions après traitement des données. La diffusion est à chaque fois plus forte que pour l'interface eau-hexadécane nue, et elle est de plus en plus forte au fur et à mesure que la monocouche est comprimée. Cela indique une diminution de la tension de surface, qui rend l'interface plus fluctuante et augmente sa diffusion.

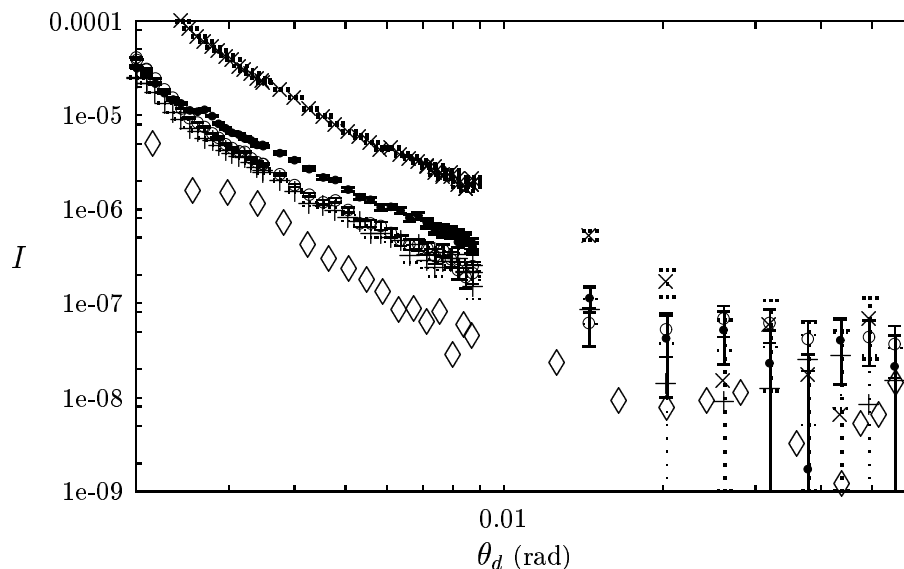


FIG. 4.13 – Intensité diffusée par une monocouche de copolymère 131/764 à l'interface eau-hexadécane : $\mathcal{A} = 12000 \text{ Å}^2/\text{molécule}$ (+), $10000 \text{ Å}^2/\text{molécule}$ (○), $5000 \text{ Å}^2/\text{molécule}$ (●) et $3000 \text{ Å}^2/\text{molécule}$ (×). Les données de l'interface eau-hexadécane nue (◇) sont reportées (sans les barres d'erreur) pour comparaison.

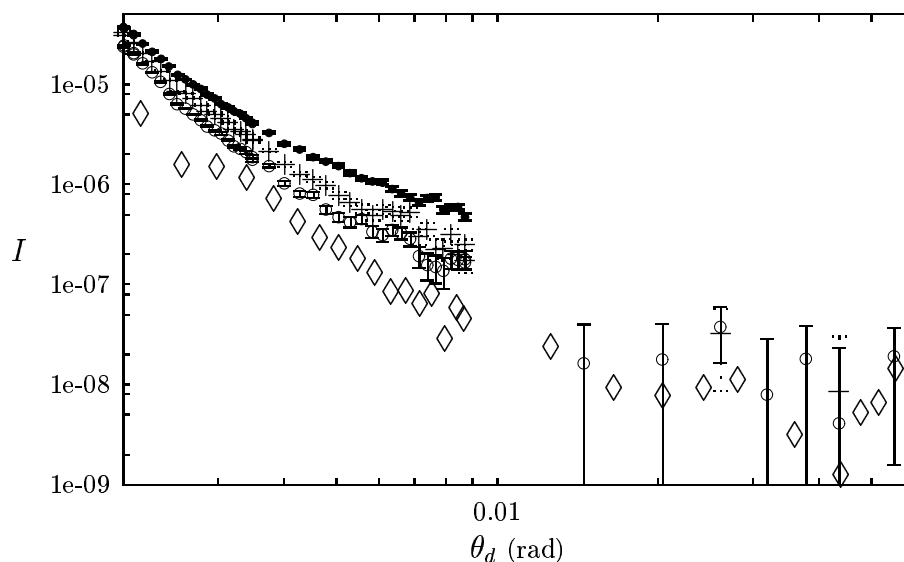


FIG. 4.14 – Intensité diffusée par une monocouche de copolymère 375/1730 à l'interface eau-hexadécane : $\mathcal{A} = 15000 \text{ Å}^2/\text{molécule}$ (+), $12000 \text{ Å}^2/\text{molécule}$ (○) et $8000 \text{ Å}^2/\text{molécule}$ (●). Les données de l'interface eau-hexadécane nue (◇) sont reportées (sans les barres d'erreur) pour comparaison.

4.5.3 Propriétés de l'interface

En décrivant l'interface par un grand nombre de couches il nous est possible de calculer l'intensité diffusée par une interface présentant une variation régulière de densité électronique, comme c'est le cas pour une monocouche de copolymères. Nous pouvons ainsi chercher à rendre compte de nos données expérimentales en considérant connue la structure de l'interface et en laissant comme paramètres libres la tension de surface γ et le module de rigidité de courbure κ .

Modélisation de la double brosse

Nous avons vu au chapitre précédent que le profil de densité de la brosse chargée était correctement décrit par les calculs de champ auto-cohérent prédisant un régime osmotique à profil gaussien. On peut calculer la largeur de ce profil pour chaque copolymère en prenant un taux de charge effectif correspondant à nos estimations du chapitre 3 : $f_{\text{eff}} \approx 0.37$. Cela donne des largeurs respectives de 280, 600 et 1370 Å pour les brosses chargées des monocouches de copolymères 63/356, 131/764 et 375/1730. A partir des valeurs du tableau 4.1 on peut ainsi déterminer le profil de densité électronique de la brosse chargée.

Les blocs de PtBS sont dans l'hexadécane donc en bon solvant. Pour des aires moléculaires importantes les chaînes neutres ne se recouvrent pas et on a un régime de chaînes isolées ("champignons"). Il est difficile de chiffrer précisément l'aire moléculaire pour laquelle a lieu le recouvrement des blocs neutres et de déterminer l'épaisseur de la brosse ainsi formée. Néanmoins la variation de cette épaisseur avec l'aire moléculaire est faible (en $\mathcal{A}^{-1/3}$) et on peut considérer en première approximation que les blocs neutres forment une couche d'épaisseur constante, de l'ordre de leur rayon de Flory (de l'ordre de 30 Å pour le copolymère 63/356), et on lui attribue un profil de densité électronique constant avec une rugosité importante (la moitié de son épaisseur).

On simule les rugosités des interfaces alcane/brosse neutre et brosse neutre/brosse chargée avec une cinquantaine de couches, et on en utilise autant pour décrire le profil gaussien de la brosse chargée. Un exemple de profil ainsi obtenu est présenté sur la figure 4.17. Notre programme est ainsi capable de calculer l'intensité diffusée par l'interface eau-hexadécane comportant une double brosse neutre-chargée. On peut alors essayer de déterminer γ et κ en confrontant le calcul aux mesures expérimentales.

Estimations de la tension de surface γ

La figure 4.16 montre des exemples de ce que l'on obtient en comparant nos données expérimentales à des intensités calculées pour des monocouches à l'interface eau-hexadécane. L'accord est assez bon mais les valeurs estimées de la tension de surface sont toujours très faibles : de l'ordre de 15 mN/m à 7500 Å²/molécule, 13 mN/m à 5000 Å²/molécule, 8 mN/m à 2300 Å²/molécule, 6 mN/m à 1600 Å²/molécule et 4 mN/m à 1000 Å²/molécule. Les pressions de surface paraissent ainsi incroyablement élevées : on aurait une pression de l'ordre de $\Pi = 38$ mN/m à 7500 Å²/molécule alors que la pression est nulle à cette aire

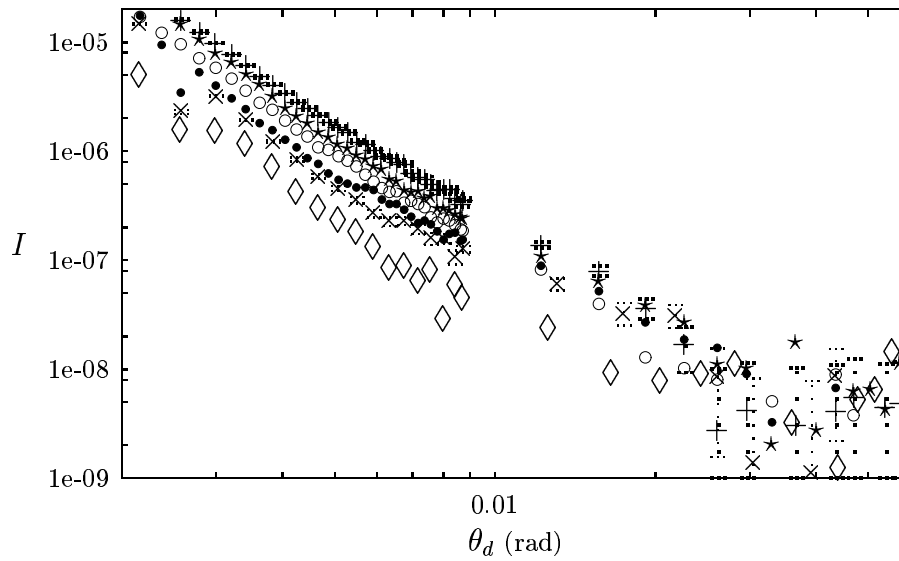


FIG. 4.15 – Intensité diffusée par une monocouche de copolymère 63/356 à l'interface eau-hexadécane : $\mathcal{A} = 7500 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ (\times), $5000 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ (\bullet), $2300 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ (\circ), $1600 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ (\star) et $1000 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ ($+$). Les données de l'interface eau-hexadécane nue (\diamond) sont reportées pour comparaison. Par soucis de lisibilité la plupart des barres d'erreurs ne sont pas représentées.

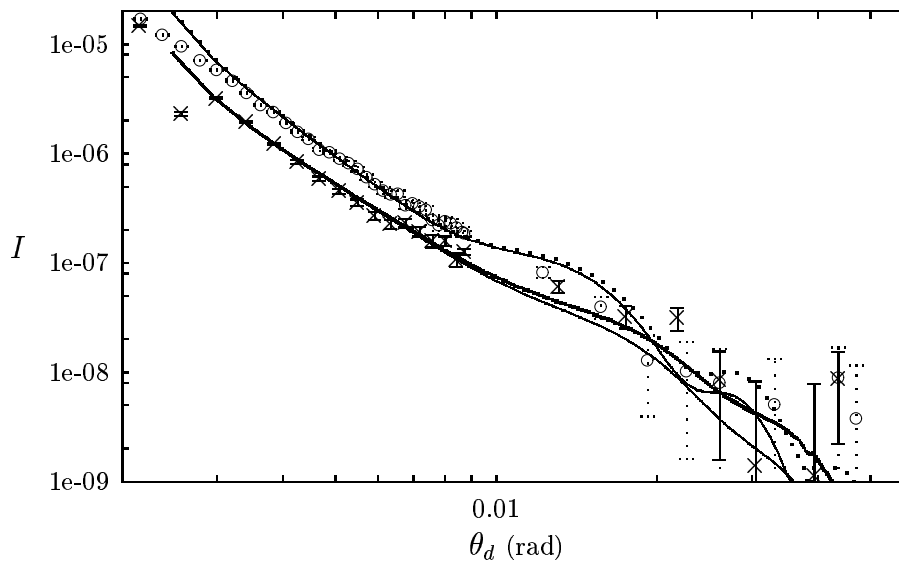


FIG. 4.16 – Intensité diffusée par une monocouche de copolymère 63/356 confrontée au calcul. Les données expérimentales à $\mathcal{A} = 7500 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ (\times) sont comparées au résultat calculé avec $\gamma = 15 \text{ mN/m}$ et $\kappa = 0.12kT$ (trait fin) ou $\kappa = 100kT$ (trait épais). Les données expérimentales à $\mathcal{A} = 2300 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ (\circ) sont comparées au résultat calculé avec $\gamma = 8 \text{ mN/m}$ et $\kappa = 1kT$ (trait fin) ou $\kappa = 10kT$ (gros pointillés).

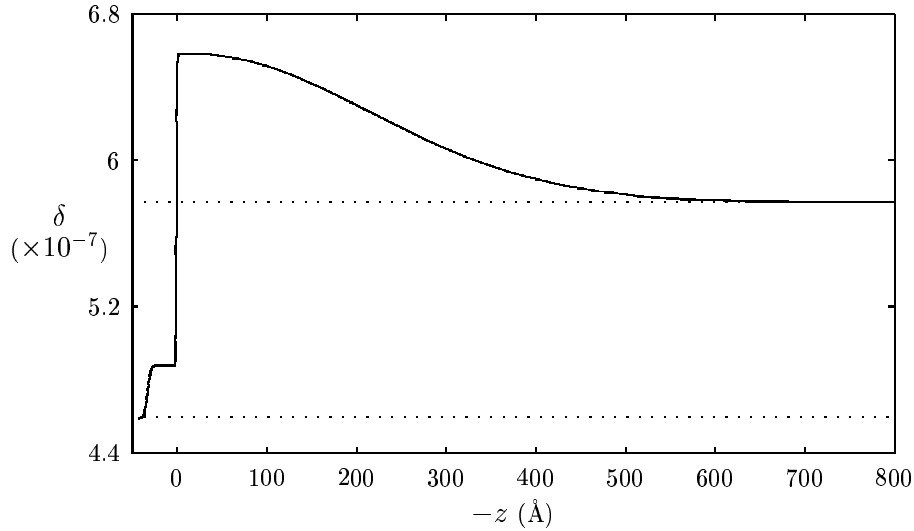


FIG. 4.17 – Profil de δ à l'interface eau-hexadécane comportant une monocouche de copolymère 63/356 à $1600 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$. Les pointillés indiquent les δ de l'eau et de l'hexadécane purs.

moléculaire pour la même monocouche à l'interface eau-air (cf. isothermes du chapitre 3, et figure 4.18) et que les blocs neutres sont encore très éloignés les uns des autres.

Nous avons testé ces estimations en modifiant les valeurs des paramètres qui ne sont pas déterminés avec précision. Nous avons ainsi joué sur les valeurs de δq_{z0} , sur l'épaisseur et la densité de la couche de PtBS et avons été jusqu'à considérer un facteur correctif à appliquer à la normalisation des données (estimé à partir des données de l'interface eau-hexadécane nue, qui peuvent être décrites avec un δq_{z0} plus faible si on leur applique un facteur de l'ordre de 0.75). Nous évaluons ainsi notre incertitude sur la pression de surface à $7500 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ à $\pm 5 \text{ mN/m}$. Cette pression serait donc supérieure à 28 mN/m .

Pour aller plus loin dans l'analyse de ces données il faudrait disposer d'une autre estimation de la pression de surface dans nos monocouches de copolymères à l'interface eau-hexadécane. On peut pour cela procéder à des mesures de tension de surface avec une lame de Wilhelmy, comme on l'a fait à l'interface eau-air. La lame utilisée peut par exemple être en téflon et il faut la lester pour la maintenir verticale. Ces mesures sont nettement plus délicates qu'à l'interface eau-air¹²⁷ et les tentatives que nous avons effectuées sur l'ancienne cuve de Langmuir (mentionnée au début de ce chapitre) n'ont pas été concluantes, en partie à cause des fuites d'alcane qui rendaient l'immersion complète de la lame difficile. Nous n'avons pas effectué de nouvelles mesures depuis.

Effet du module de rigidité de courbure κ

Comme le montrent les résultats des calculs présentés sur la figure 4.16 le module de rigidité de courbure a un effet mesurable sur l'intensité diffusée à grand θ_d . Lors de nos expériences le nombre de points a été réduit dans cette région angulaire car les temps

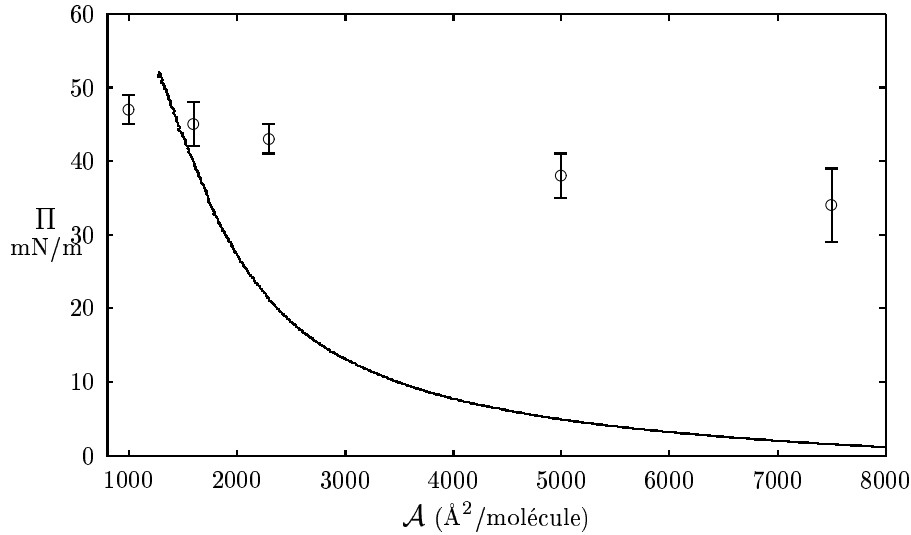


FIG. 4.18 – Estimation par diffusion des rayons X de la pression de surface d'une monocouche de copolymères 63/356 comprimée à l'interface eau-hexadécane (\circ), comparée à la pression de surface de la monocouche à l'interface eau-air, mesurée par la méthode de Wilhelmy (trait continu) .

d'acquisition étaient assez long, et nos données ne permettent pas d'estimer κ . On peut néanmoins remarquer que les valeurs du module de rigidité de courbure correspondant à nos données doivent être inférieures à quelques $10^4 kT$ et qu'elles ne suivent donc certainement pas une loi en N^3 (où N est un nombre de maillon) comme cela a pu être avancé théoriquement.¹⁴⁰

Il semble cependant qu'en accordant davantage de temps d'acquisition à la gamme angulaire 0.01-0.03 rad, à la fois pour disposer de davantage de points et pour améliorer la statistique, le module de rigidité de courbure des monocouches pourrait être estimé.

4.5.4 Multicouches de copolymères

Les données mesurées pour le copolymère 370/580 se sont révélées de nature assez différente. Une monocouche de ce copolymère a été déposée à la surface de l'eau à 20000 $\text{\AA}^2/\text{molécule}$ puis comprimée à 16500 $\text{\AA}^2/\text{molécule}$. L'hexadécane a été ajouté dans la cuve et la monocouche a été comprimée à 15000 $\text{\AA}^2/\text{molécule}$, aire à laquelle la première acquisition de données a été effectuée. La couche a ensuite été comprimée jusqu'à une aire de 7000 $\text{\AA}^2/\text{molécule}$ puis ramenée à 15500 $\text{\AA}^2/\text{molécule}$ avant d'être à nouveau comprimée à 11000 $\text{\AA}^2/\text{molécule}$. Les données mesurées à cette aire moléculaire font apparaître un pic assez marqué situé entre 2 et 3 mrad (cf. figure 4.19). La couche a ensuite été comprimée à 8000 $\text{\AA}^2/\text{molécule}$ et le pic a de nouveau été observé. Plusieurs acquisitions ont été effectuées afin d'observer ce pic plus en détail, et il s'est avéré relativement stable alors que le reste du spectre (à plus grand angle notamment) n'était pas globalement reproduit. Une dernière compression a été effectuée à 6000 $\text{\AA}^2/\text{molécule}$ et on a de nouveau observé

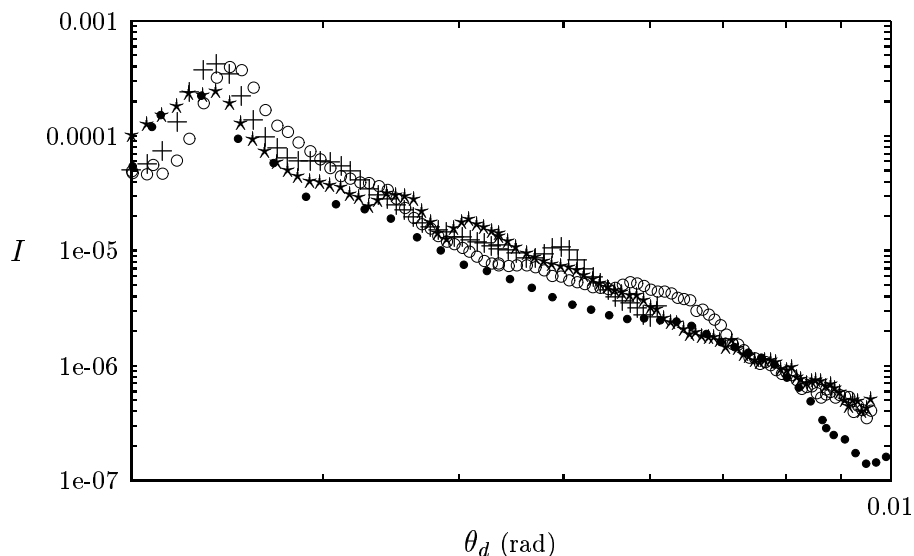


FIG. 4.19 – Intensité diffusée par une couche de copolymère 370/580 à l'interface eau-hexadécane, comprimée à $\mathcal{A} = 11000 \text{ Å}^2/\text{molécule}$ (\bullet), $8000 \text{ Å}^2/\text{molécule}$ ($+$) et $6000 \text{ Å}^2/\text{molécule}$ (\circ). Une nouvelle acquisition a été effectuée à $6000 \text{ Å}^2/\text{molécule}$ 3 heures plus tard (\star). Les barres d'erreurs ne sont pas représentées.

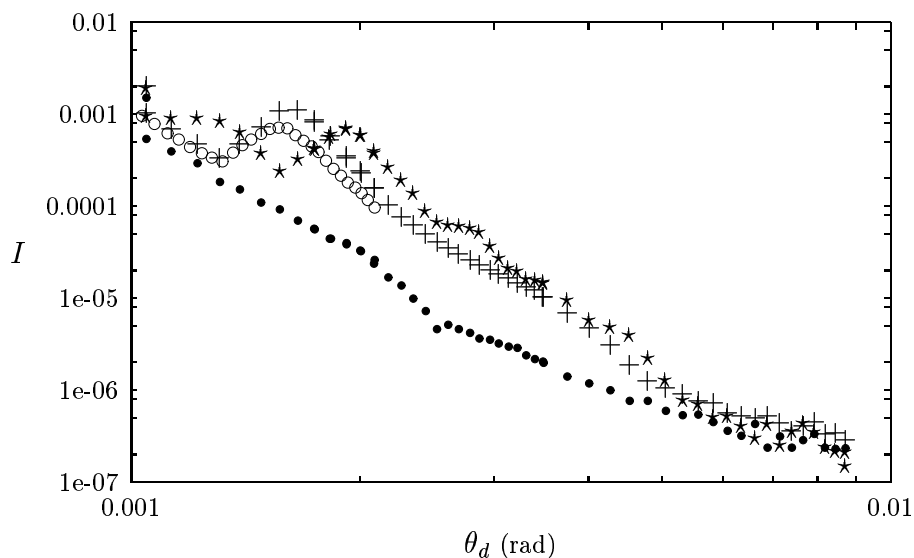


FIG. 4.20 – Intensité diffusée par une nouvelle couche de copolymère 370/580 à l'interface eau-hexadécane comprimée à $\mathcal{A} = 11000 \text{ Å}^2/\text{molécule}$ (\bullet). Une nouvelle acquisition est effectuée à cette aire moléculaire 1h30 plus tard ($+$), et une autre encore 15 minutes après (\circ). La couche est ensuite comprimée à $8000 \text{ Å}^2/\text{molécule}$ (\star). Les barres d'erreurs ne sont pas représentées.

le pic, à peu près au même angle, accompagné d'une diffusion assez fluctuante. La figure 4.19 montre quelques-unes de ces acquisitions.

Ce genre de pic n'a pas été observé pour les autres copolymères (ni avant ni après cette série d'acquisitions) et nous avons voulu nous assurer qu'il ne s'agissait pas d'un artéfact expérimental. Nous avons donc vérifié nos réglages et effectué une nouvelle série de mesures à partir d'une nouvelle monocouche de copolymère 370/580. Comme la précédente, nous l'avons déposée sur l'eau à 20000 Å²/molécule et l'avons comprimée à 16500 Å²/molécule avant de verser l'hexadécane dans la cuve. La monocouche a ensuite été comprimée à 15000 Å²/molécule et une première acquisition a été effectuée. La couche a ensuite été comprimé jusqu'à 7000 Å²/molécule puis ramenée à 15500 Å²/molécule et comprimée de nouveau à 11000 Å²/molécule. Plusieurs acquisitions ont été effectuées à cette aire moléculaire. Aucun pic n'était observable lors de la première acquisitions, puis un pic est apparu aux alentours de 2 mrad lors de la deuxième acquisition, 1h30 plus tard. Ce pic évoluait ensuite assez peu au cours du temps tandis que le reste de la diffusion paraissait assez fluctuante. Une dernière compression a porté l'aire moléculaire à 8000 Å²/molécule et le pic a de nouveau été observé, légèrement décalé cette fois vers de plus grandes valeurs de θ_d . La figure 4.20 montre quelque-unes des intensités mesurées pour cette nouvelle couche de copolymère 370/580.

Il semble que ce pic soit la signature d'une structure périodique de l'interface en multicouche, à la manière d'un pic de Bragg. Il est en effet probable que le copolymère 370/580, qui est le plus symétrique que nous ayons étudié, présente en monocouche à l'interface eau-alcane une courbure spontanée assez faible. Une telle monocouche est ainsi susceptible de former une structure périodique lorsqu'on la comprime.

Nous pouvons calculer l'intensité diffusée par une multicouche de copolymères à l'interface eau-hexadécane. Remarquons que le pic se situe dans la gamme angulaire pour laquelle on ne connaît pas précisément le bruit de fond qu'il convient de soustraire. Cependant le signal mesuré en présence de ce pic est très au-dessus du signal mesuré en absence de pic (comme on peut le voir sur la figure 4.20) et donc très au-dessus de l'intensité diffusée par l'hexadécane. L'erreur que l'on peut faire sur le bruit de fond est donc négligeable et on peut chercher à rendre compte de l'intensité diffusée par des calculs.

Nous avons ainsi comparé nos données expérimentales à une situation modèle où l'interface est constituée d'une succession de bicouches, chaque bicouche étant composée d'une couche de polyélectrolytes dans l'eau et d'une couche de PtBS dans l'hexadécane. La couche d'eau a une épaisseur l_1 et un indice optique $(1 - \delta_1)$, tandis que la couche d'hexadécane a une épaisseur l_2 et un indice optique $(1 - \delta_2)$. La position du pic dépend de l'épaisseur totale ($l_1 + l_2$) de la bicouche, et sa largeur dépend du nombre de bicouches considérées.

Comme on le voit sur la figure 4.21 on peut décrire correctement la position du pic mesuré lors de la deuxième série d'acquisitions avec des bicouches de 380 Å d'épaisseur, et la largeur du pic semble indiquer qu'on observe 4 ou 5 bicouches. La diffusion par une telle structure périodique présente également des pics secondaires que l'on n'observe pas expérimentalement. Ces pics sont moins marqués si les épaisseurs l_1 et l_2 sont différentes. Comme l'intensité mesurée est assez fluctuante nous avons calculé la diffusion par une multicouche quasi-périodique, dont les bicouches ont des épaisseurs pouvant s'écarter des

valeurs moyennes l_1 et l_2 . Cet écart à la périodicité a principalement pour effet d'atténuer ces pics secondaires, comme on le montre sur la figure 4.21 avec l'intensité calculée pour des couches dont les épaisseurs s'écartent de 0 à 40% de leurs valeurs moyennes.

Pour la première série d'acquisitions le pic est situé à de plus grandes valeurs de θ_d (figure 4.19) et l'épaisseur totale est estimée à 260 Å. Le pic est également plus étroit et il semble mieux décrit par un nombre de bicouches plus important, pouvant aller jusqu'à 8. Le pic de la deuxième série d'acquisitions se décale vers de plus grandes valeurs de θ_d lors de la dernière compression, ce qui pourrait correspondre à une diminution de l'épaisseur des bicouches.

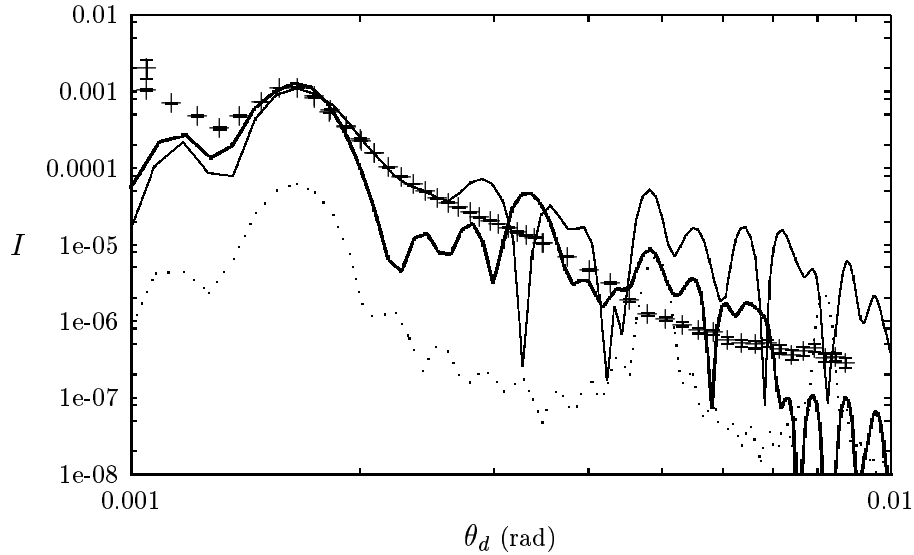


FIG. 4.21 – Comparaison de l'intensité diffusée par une couche de copolymère 370/580 comprimée à $\mathcal{A} = 11000 \text{ Å}^2/\text{molécule}$ (+) avec des intensités calculées pour des multicouches : 4 bicouches d'épaisseurs $l_1 = l_2 = 190 \text{ Å}$ et ayant $\delta_1 = 5.9 \times 10^{-7}$, $\delta_2 = 4.65 \times 10^{-7}$ et $\gamma = 53 \text{ mN/m}$ (*pointillés*); 5 bicouches d'épaisseurs moyennes $l_1 = 240 \text{ Å}$ et $l_2 = 140 \text{ Å}$ avec des variations, ayant $\delta_1 = 5.77 \times 10^{-7}$, $\delta_2 = 4.59 \times 10^{-7}$ et $\gamma = 3 \text{ mN/m}$ (*trait fin*); Les mêmes 5 bicouches avec une rugosité de 120 Å à chaque interface et $\gamma = 1 \text{ mN/m}$ (*trait épais*) .

Il semble donc que le copolymère 370/580 comprimé à l'interface eau-hexadécane forme des multicouches. Cette structure apparaît progressivement aux alentours de 11000 Å²/molécule et les fluctuations de l'intensité mesurée autour du pic ainsi que l'absence de pic secondaire clairement marqué indiquent que cette structure n'est probablement pas parfaitement périodique. Il est également probable que la structure formée ne soit pas la même sur toute la surface observée mais qu'il y ait des domaines qui se forment.

Notons que les interfaces de ces multicouches sont apparemment peu denses en copolymères, les aires moléculaires étant assez élevées et les copolymères se répartissant sur les nouvelles interfaces ainsi créées. Les données sont d'ailleurs mieux décrites par des couches dont les densités électroniques sont très proches de celles de l'eau et de l'hexadécane purs. Il semble également que les blocs polyélectrolytes soient peu étendus perpendiculairement aux interfaces car les épaisseurs des couches sont assez faibles comparées à la longueur des

chaînes totalement étirées (1450 Å) ou à la largeur du profil gaussien de la brosse chargée en régime osmotique (460 Å).

4.6 Conclusions

Nous avons conçu et réalisé une nouvelle cuve de Langmuir spécialement destinée à l'étude de l'interface entre deux liquides par diffusion ou réflexion de rayonnement sous incidence rasante. Cette cuve a permis de réaliser des expériences de diffusion de rayons X à l'interface eau-hexadécane au cours desquelles nous avons observé un très bon contrôle de l'interface.

Lors de ces expériences la diffusion des photons par le volume d'alcane que traverse le faisceau est la principale source de bruit de fond. Cette diffusion est assez difficile à estimer pour les mesures où le faisceau rencontre l'interface, et nos calculs nous ont permis de comprendre quels effets expérimentaux venaient perturber son estimation précise. Au-delà d'un certain angle de diffusion ces effets sont cependant assez faibles et nous avons ainsi pu traiter nos données concernant différentes monocouches de copolymères ainsi que l'interface eau-hexadécane nue.

La faisabilité de ces mesures et la possibilité d'en déduire des informations utiles sur la monocouche à l'interface, comme sa tension superficielle et son module de rigidité de courbure, ont ainsi pu être établies. Le manque de mesures complémentaires de la tension de surface et le besoin d'accumuler davantage de données à grand vecteur de diffusion limitent pour l'instant la progression de cette étude.

Un résultat marquant est la formation de structures périodiques en multicouches par le copolymère 370/580, que nos mesures permettent de caractériser. Il semble ainsi que des structures comportant une succession alternée d'environ 5 couches d'eau et 5 couches d'alcane soient formées lorsque l'on comprime une monocouche de ce copolymère. Ces couches sont assez peu épaisses et peu denses en polymères, et présentent certainement des fluctuations et des écarts à la périodicité. L'épaisseur moyenne des couches semble être un paramètre assez stable mais n'est pas reproduite à l'identique lorsque l'expérience est répétée avec une nouvelle couche. Elle semble également évoluer lorsque l'on comprime l'interface.

Chapitre 5

Microémulsions d'huile dans l'eau

Les tensioactifs sont souvent utilisés pour stabiliser des gouttelettes de solvant organique (huile) en solution aqueuse, formant ainsi une microémulsion. Cette situation présente effectivement un grand intérêt pratique et connaît de nombreuses applications industrielles. Il s'agit également d'une configuration complexe et intéressante d'un point de vue plus fondamental car de nombreuses organisations microscopiques sont envisageables. Ainsi, selon la nature physico-chimique des tensioactifs utilisés, on pourra incorporer différentes quantités de solvant dans l'eau, en formant par exemple des micelles sphériques ou cylindriques, ou bien encore en formant une phase bicontinue. Les copolymères, grâce à la variété de conformations qu'ils adoptent, peuvent apporter un plus à cette situation : on peut espérer stabiliser des microémulsions avec des copolymères puis modifier radicalement la structure obtenue en jouant sur les paramètres extérieurs contrôlant les conformations des chaînes. Les copolymères chargés ouvrent à cet égard des perspectives prometteuses car ils offrent la possibilité de modifier leurs conformations en contrôlant la teneur ionique (salinité) de l'eau. Des microémulsions stabilisées par des copolymères diblocs chargés n'ont à notre connaissance jamais été réalisées à ce jour. Nous expliquons dans un premier temps comment nous avons réalisé de telles microémulsions avec nos copolymères puis comment des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles permettent de déterminer la structure de ces microémulsions. Nous confrontons les données expérimentales ainsi obtenues à un modèle de micelles sphériques dont le cœur contient de l'alcane. Nous déterminons ainsi les paramètres structuraux des micelles que nous avons formées, puis montrons comment ces micelles peuvent évoluer par ajout de sel dans la microémulsion ou par incorporation d'un co-tensioactif.

5.1 Formation des microémulsions

L'obtention des microémulsions est assez simple. On mélange quelques millilitres d'eau distillée, quelques millilitres d'huile (du toluène ou un alcane) et quelques milligrammes de copolymères dans un tube à essai. Afin d'éviter toute pollution le tube à essai est utilisé neuf et subit préalablement un nettoyage à l'acide nitrique. Une fois rempli il est fermé par un bouchon à vis avec une rondelle de téflon. Il est ensuite agité mécaniquement et placé dans une étuve à 60°C pendant plusieurs heures. Si on laisse le tube au repos après

cela, son contenu se sépare en 3 régions distinctes comme le montre la figure 5.1. En haut du tube se trouvent quelques millilitres de liquide transparent (huile en excès), en bas du tube quelques millilitres d'un liquide homogène plus dense diffusent fortement la lumière (phase aqueuse), et entre ces deux phases se trouve une mousse blanche assez compacte. On centrifuge généralement le tube pendant au moins 30 minutes (à 4500 tours/minute) afin d'accélérer cette séparation et pour vérifier qu'il ne reste pas de copolymère non-dissous dans le tube. Si c'est le cas, on voit clairement apparaître un dépôt au fond du tube, ou une région très dense, visqueuse et inhomogène. On répète alors les opérations d'agitation et de chauffage du tube. Le temps nécessaire pour obtenir la solubilisation totale des quelques milligrammes de copolymère peut varier d'une dizaine de minutes à quelques jours selon le caractère plus ou moins hydrosoluble (cf. chapitre 2) du copolymère.

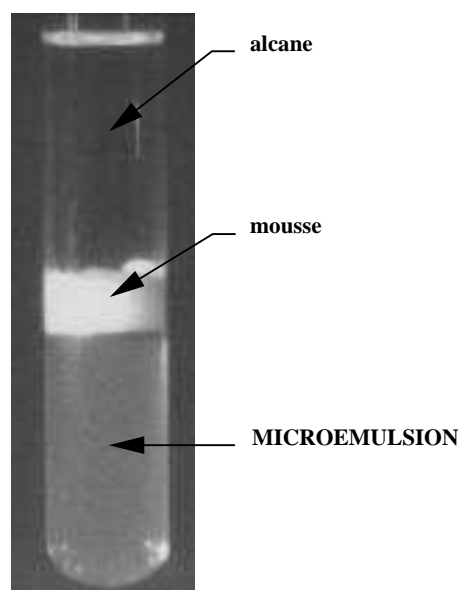


FIG. 5.1 – Aspect d'un tube à essai après formation de la microémulsion. Ce tube contient 4 ml d'eau, 4 ml de toluène et 4.5 mg de copolymère 370/580.

La forte diffusion de la lumière par la phase dense indique la présence d'objets en suspension dans l'eau. Cette diffusion est plus forte que ce que l'on peut observer pour une même concentration de copolymère sans huile (lorsqu'il est soluble), ce qui suggère que les objets formés contiennent de l'huile. De plus le copolymère 380/570 est très difficile à dissoudre seul dans l'eau, alors qu'en présence d'huile on arrive facilement à la situation illustrée sur la figure 5.1, même s'il faut plusieurs jours pour dissoudre entièrement les quelques milligrammes de ce copolymère. Cela indique que l'huile joue certainement un rôle essentiel dans la formation des objets diffusant la lumière. Pour les copolymères hydrosolubles il est difficile d'affirmer à ce stade d'observation que l'on a effectivement formé une microémulsion d'huile dans l'eau. Néanmoins, anticipant sur les résultats que nous présentons ci-après nous appellerons cette phase dense "microémulsion". On peut d'ores et déjà noter que la fraction volumique d'huile incorporée dans l'eau est certainement très faible car on retrouve ce qui semble être la totalité (difficile à déterminer avec précision,

notamment à cause de la mousse) de l'huile en excès en haut du tube.

La situation décrite plus haut et illustrée sur la figure 5.1 est d'une remarquable stabilité. Des tubes à essai ont été conservés à température ambiante pendant plusieurs mois sans que la moindre évolution ne soit discernable. Si l'on agite à nouveau ces tubes à essai, les trois régions se trouvent mélangées puis se séparent en quelques dizaines de minutes pour finalement retrouver leur aspect initial.

La grande stabilité de la mousse est relativement étonnante car les mousses connaissent généralement un vieillissement assez rapide. Cette mousse a par ailleurs des propriétés mécaniques originales et nous lui consacrons le dernier chapitre de ce manuscrit. Pour étudier la microémulsion cette mousse présente l'inconvénient de contenir une fraction indéterminée des copolymères du tube à essai. Nous avons donc eu recours aux mesures d'absorption d'ultra-violetes présentées dans le chapitre 2 afin de déterminer la concentration en copolymère de la phase aqueuse. Il s'est avéré que la grande majorité des copolymères se trouve dans la microémulsion : seulement 5 à 10% d'entre eux sont dans la mousse.

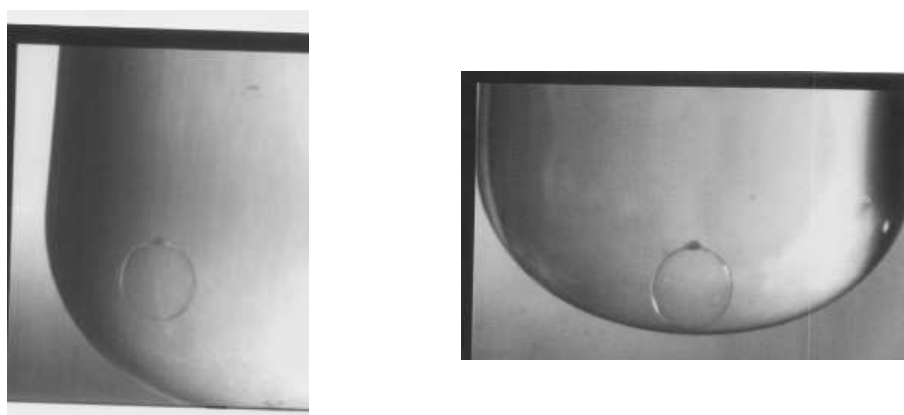


FIG. 5.2 – Bulle formée accidentellement avec la microémulsion. Il s'agit ici d'une microémulsion de toluène dans l'eau stabilisée par des copolymères 370/580. Il y a un peu de mousse collée sur la bulle (petite tache sombre au sommet de la bulle). C'est la plus grosse bulle que nous avons observée, son diamètre est de l'ordre de 2 ou 3 mm.

Outre la mousse, l'obtention de la microémulsion s'est parfois accompagnée d'objets exotiques. Ces objets, dont on voit un exemple sur la figure 5.2, sont apparus dans la microémulsion lors de la séparation des trois régions du tube (par centrifugation ou non). Il semble s'agir de bulles de rayon millimétrique et de densité proche de celle de l'eau, qui diffusent librement dans la phase aqueuse. Lorsque plusieurs de ces bulles étaient présentes, il leur est arrivé de se coller entre elles et de fusionner pour donner une bulle plus grosse. En dehors de ces événements, toutes les bulles ont eu des durées de vie assez longues, de l'ordre de plusieurs semaines, et l'une d'entre elle a vécu plusieurs mois avant de disparaître.

Ces objets pourraient être des vésicules. Leur mouvement libre dans l'eau indique que

leur densité en est très proche, et il semble donc que l'intérieur de la bulle soit constitué d'eau (ou de microémulsion). La paroi de la bulle pourrait alors être une bicouche ou une multicouche de copolymères, renfermant éventuellement une certaine quantité de solvant. De tels objets sont couramment rencontrés en biologie (membranes phospholipidiques) et peuvent être fabriqués avec des tensioactifs courts. Depuis peu des vésicules sont également fabriquées avec des copolymères diblocs neutres^{141, 142} mais à notre connaissance des vésicules de copolymères chargés n'ont encore jamais vraiment été observées, bien que leur existence soit parfois supposée^{90, 143}.

Soulignons que ces objets ont été fabriqués de façon accidentelle et que cela n'a eu lieu que pour 5 tubes sur des dizaines de microémulsions synthétisées avec le copolymère 370/580. Nous n'avons donc pas étudié ces bulles plus avant.

5.2 Diffusion de neutrons aux petits angles

Les principes de base de l'interaction des neutrons avec un milieu diffusant ont été présentés dans le chapitre 3, en introduction aux équations régissant leur réflexion sur une interface. Nous présentons le principe d'une expérience de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) ainsi que le lien entre la structure des objets diffusants et l'intensité mesurée. Les expériences que nous avons réalisées sont ensuite présentées ainsi que le premier traitement que l'on applique aux données.

5.2.1 Principe des expériences

Une expérience de DNPA consiste à mesurer l'intensité diffusée par un échantillon dans des directions proches de celle du faisceau incident (figure 5.3). Le faisceau incident est monochromatique et on note \vec{k}_0 le vecteur d'onde de ses neutrons, \vec{k}_d étant celui d'un neutron diffusé dans une direction faisant un angle θ avec \vec{k}_0 . Comme dans une expérience de réflexion, le vecteur de diffusion est défini par $\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_0$. Si l'échantillon diffusant est isotrope, l'intensité diffusée ne dépend pas de l'orientation de \vec{q} mais seulement de son module $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$.

En pratique, un monochromateur permet de sélectionner les neutrons ayant une longueur d'onde donnée. Nos expériences de DNPA ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin, où le réacteur nucléaire "Orphée" produit des neutrons thermiques de longueurs d'onde comprises entre 3 et 20 Å environ. La taille et la divergence du faisceau sont ensuite limitées par un jeu de diaphragmes (collimateur).

La gamme de q accessible dépend de la taille du détecteur et de sa distance à l'échantillon ainsi que de la longueur d'onde choisie. La distance échantillon-détecteur est de l'ordre de quelques mètres et peut être réglée. La résolution expérimentale ($\delta q/q$) est limitée par la précision du monochromateur ($\delta\lambda$) ainsi que par celle de la collimation et la largeur des cellules du détecteur ($\delta\theta$).

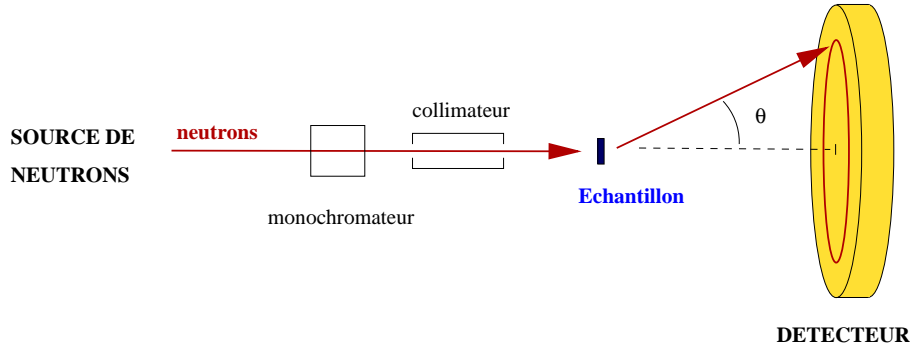


FIG. 5.3 – Schéma de principe de nos expériences de diffusion de neutrons aux petits angles. Les cellules du détecteur schématisé ici forment des anneaux concentriques, comme pour le détecteur PACE du Laboratoire Léon Brillouin.

5.2.2 De la structure des objets au signal mesuré

La section efficace différentielle de diffusion cohérente $d\sigma/d\Omega$ dépend de la structure des objets diffusants. Nous présentons un certain nombre de cas pour lesquels il est possible de la calculer en fonction des paramètres structuraux de la solution diffusante.^{144–146} Le signal diffusé par la solution est proportionnel à cette section efficace, et nous verrons comment elle contribue à l'intensité totale mesurée $I_m(q)$.^{144,147}

La section efficace différentielle de diffusion cohérente

En négligeant la diffusion multiple, l'amplitude diffusée par une assemblée de N atomes est la transformée de Fourier de la densité de cette assemblée, chaque site \vec{r}_i étant pondéré par la longueur de diffusion b_i du noyau qui l'occupe :

$$A(\vec{q}) = \int \left(\sum_{i=1}^N b_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r}. \quad (5.1)$$

Ainsi la section efficace différentielle de diffusion cohérente par unité de volume s'écrit

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q}) = \langle A(\vec{q}) A(-\vec{q}) \rangle, \quad (5.2)$$

où Ω désigne l'angle solide de diffusion et les crochets une moyenne sur les états et les positions des noyaux.

Comme dans le chapitre 3, nous considérons la diffusion incohérente comme un bruit de fond. Ainsi dans la suite b désigne la longueur de diffusion cohérente et $d\sigma/d\Omega$ la section efficace différentielle volumique de diffusion cohérente.

Considérons maintenant la diffusion par une assemblée de particules dispersées en solution. Chaque particule est composée de N diffuseurs élémentaires identiques, de volume V_d et de densité de longueur de diffusion Nb_d . Les diffuseurs élémentaires peuvent être plus gros que des atomes, mais ils doivent être assez petits pour que leur structure interne

ne soit pas visible dans la gamme de q considérée. On note Nb_s la densité de longueur de diffusion du solvant, et la section efficace différentielle volumique de diffusion cohérente s'écrit

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q}) = V_d^2 (Nb_d - Nb_s)^2 S(\vec{q}) , \quad (5.3)$$

$S(\vec{q})$ étant la fonction de structure de la solution (on l'exprime en cm^{-3} et $d\sigma/d\Omega$ en cm^{-1}). Elle dépend de la disposition spatiale des diffuseurs élémentaires et s'exprime en fonction de leurs positions \vec{r}_i par

$$S(\vec{q}) \propto \sum_i \sum_j \langle e^{i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle . \quad (5.4)$$

Pour des particules non-orientées, la fonction de structure correspond à une moyenne sur toutes les orientations et s'écrit

$$S(q) = 4\pi \int_0^\infty \langle n(r)n(0) \rangle \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr , \quad (5.5)$$

où $n(\vec{r}) = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$ est l'opérateur densité.

Pour des particules à symétrie sphérique, on peut décomposer la fonction de structure en un produit

$$S(q) = cNP(q)S_G(q) , \quad (5.6)$$

c étant le nombre de diffuseurs élémentaires par unité de volume, $P(q)$ le facteur de forme des particules et $S_G(q)$ le facteur de structure de la solution. Pour des particules non-sphériques cette description est une approximation valable si leur potentiel d'interaction est à symétrie sphérique, ce que l'on peut considérer valable à faible concentration.

Le facteur de forme dépend de la structure interne des particules diffusantes. Si on considère qu'au sein de celles-ci les diffuseurs élémentaires sont répartis (de façon centrosymétrique) avec une fraction volumique $\Phi(r)$ on peut écrire le facteur de forme

$$P(q) = \left[\frac{\int_0^\infty \Phi(r) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr}{\int_0^\infty \Phi(r) r^2 dr} \right]^2 . \quad (5.7)$$

Cette intégrale peut se calculer analytiquement pour certains cas particuliers. Ainsi par exemple pour une sphère homogène de rayon R , $\Phi(r)$ est constant et cela donne

$$P_{\text{sphère}}(q) = \left[\frac{3}{(qR)^3} (\sin(qR) - qR \cos(qR)) \right]^2 . \quad (5.8)$$

Le facteur de structure $S_G(q)$ rend compte de l'interférence des ondes diffusées par des sites situés sur des particules distinctes, et peut s'exprimer en fonction des corrélations de position de ces différents sites.¹⁴⁸ Il dépend donc de l'organisation des différentes particules les unes par rapport aux autres, que l'on peut caractériser par la fonction de distribution de paire $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \propto \sum_i \sum_{j \neq i} \langle \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_j) \rangle$ (c'est la probabilité de trouver une particule en \vec{r}_2 s'il y en a une en \vec{r}_1). Pour un liquide ou une solution isotrope cette

fonction ne dépend que de $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ et il s'agit de la fonction de distribution radiale des particules $g(r)$. Le facteur de structure est lié à $g(r)$ par une transformée de Fourier :

$$S_G(q) = 1 + c \int g(r) e^{-iqr} dr . \quad (5.9)$$

On peut calculer $S_G(q)$ pour certains cas simples, comme celui de sphères dures sans interactions.¹⁴⁹⁻¹⁵¹ Pour des particules interagissant à distance, les modèles sont plus complexes et il est généralement nécessaire d'avoir recours à des calculs numériques.¹⁵²

La polydispersité

De manière générale les diffuseurs élémentaires peuvent former des particules diffusantes non-identiques. Leur taille notamment peut suivre une certaine distribution statistique autour d'une taille moyenne, et la diffusion des neutrons (hors facteur de structure) par la solution est la somme des contributions de ces différentes populations. Cela se traduit par un facteur de forme apparent

$$P(q) = \int_0^\infty f(R) P_R(q) dR , \quad (5.10)$$

où $P_R(q)$ est le facteur de forme d'une particule de rayon R et $f(R)$ la fonction de distribution des particules en fonction de leurs tailles. Il est assez courant pour des micelles de polymères de considérer une distribution de Schulz-Zimm⁷⁰ :

$$f(R) \propto \frac{R^z}{\langle R \rangle^{z+1}} e^{-(z+1)R/\langle R \rangle} , \quad (5.11)$$

qui présente un maximum en $\langle R \rangle z/(z+1)$ et une largeur relative de $(z+1)^{1/2}$. Ainsi plus le paramètre z est élevé et plus la distribution est étroite et piquée sur $\langle R \rangle$.

L'intensité mesurée

Le détecteur mesure dans chacune de ses cellules un nombre de neutrons que l'on ramène à un nombre de neutrons par unité de temps. En connaissant la longueur d'onde des neutrons ainsi que les paramètres géométriques du détecteur, et en effectuant au besoin un regroupement des cellules correspondant au même angle de diffusion θ , ces données sont exprimées en fonction du module du vecteur de diffusion q .

Les neutrons sont diffusés par les particules en suspension que l'on cherche à caractériser mais aussi par le solvant (l'eau lourde dans notre cas) et par les parois de la cellule en quartz contenant la solution. L'intensité mesurée $I_m(q)$ est ainsi la somme de plusieurs contributions :

$$I_m(q) = I_d(q) + I_s(q) + I_c(q) + B_{\text{inc}} + B_{\text{det}} , \quad (5.12)$$

où $I_d(q)$ est le signal diffusé par les particules, $I_s(q)$ celui diffusé par le solvant et $I_c(q)$ celui diffusé par les parois de la cellule. A ces intensités s'ajoutent les bruits de fonds B_{inc}

et B_{det} dus à la diffusion incohérente et au bruit électronique du détecteur. Ces bruits de fond ne dépendent en principe pas de q .

Lors d'une expérience il est donc nécessaire d'estimer ces différentes contributions afin d'isoler l'intensité diffusée par les particules $I_d(q)$ à partir de l'intensité totale mesurée $I_m(q)$.

L'intensité diffusée par les particules est proportionnelle à leur section efficace différentielle volumique de diffusion :

$$I_d(q) = \Phi_0 \Omega_0(\theta) \epsilon(\lambda, \theta) A d T \frac{d\sigma}{d\Omega}(q) , \quad (5.13)$$

où Φ_0 est le flux incident de neutrons, $\Omega_0(\theta)$ est l'angle solide du détecteur pour l'angle de diffusion θ , $\epsilon(\lambda, \theta)$ est l'efficacité du détecteur à la longueur d'onde λ et à l'angle θ , A est l'aire du faisceau incident, d l'épaisseur de l'échantillon, et T sa transmission (introduite pour tenir compte de l'atténuation du faisceau par l'échantillon). d est connu et T est mesurable expérimentalement. Le produit $\Phi_0 \Omega_0(\theta) \epsilon(\lambda) A$ peut être déterminé en mesurant l'intensité diffusée par un diffuseur incohérent de référence, pour lequel $d\sigma/d\Omega$ est isotrope. Pour un tel diffuseur on considère que le signal non-transmis est diffusé dans les 4π stéradians de l'espace, et donc que

$$d_{\text{inc}} T_{\text{inc}} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{inc}} = \frac{1 - T_{\text{inc}}}{4\pi} . \quad (5.14)$$

Ainsi en mesurant le signal $I_{\text{inc}}(q)$ diffusé par un diffuseur incohérent de référence on peut estimer que

$$\Phi_0 \Omega_0(\theta) \epsilon(\lambda, \theta) A = \frac{I_{\text{inc}}(q) 4\pi}{1 - T_{\text{inc}}} . \quad (5.15)$$

Le signal diffusé n'est cependant pas parfaitement isotrope car la diffusion inélastique (qui n'a pas été prise en compte) augmente la diffusion vers l'avant et ainsi l'équation (5.14) n'est pas exacte.¹⁴⁴ Il est difficile d'estimer la contribution de cette diffusion vers l'avant¹⁵³ et d'en tenir compte dans les calculs. En nous basant sur des mesures expérimentales¹⁵⁴ on peut estimer que cette erreur entraîne une incertitude de l'ordre de 30% sur la normalisation des données.

La résolution expérimentale

En traitant ainsi les données, on obtient une intensité diffusée cohérente "absolue" $I_{\text{abs}}(q)$ qui, à la résolution expérimentale près, correspond à la section efficace différentielle de diffusion volumique cohérente des structures que l'on cherche à caractériser. En effet, chaque cellule compte en réalité des neutrons correspondant à des vecteur de diffusion \vec{q} différents, du fait que la longueur d'onde λ des neutrons et l'angle de diffusion θ ne sont pas déterminés avec une précision infinie (limites de la monochromation, de la collimation et largeur des cellules de détection).

Cette résolution expérimentale est caractérisée par une fonction de résolution $f(q, q')$ par laquelle le signal diffusé est convolué. Ainsi l'équation (5.13) se réécrit

$$I_d(q) = \int \Phi_0 \Omega_0(\theta) \epsilon(\lambda) A d T \frac{d\sigma}{d\Omega}(q') f(q, q') dq' . \quad (5.16)$$

En supposant que l'efficacité ϵ du détecteur dépend assez peu de q (à l'échelle de la résolution), cela donne

$$I_{\text{abs}}(q) = \int \frac{d\sigma}{d\Omega}(q') f(q, q') dq' . \quad (5.17)$$

Si l'on suppose la fonction de résolution gaussienne : $f(q, q') = e^{-(q-q')^2/\delta q^2}$, où la résolution $\delta q/q$ s'exprime en fonction des erreurs δk et $\delta \theta$ par¹⁵⁵

$$\frac{\delta q}{q} = \sqrt{\left(\frac{\delta k}{k}\right)^2 + \frac{k^2}{q^2} \delta \theta^2} . \quad (5.18)$$

5.2.3 Expériences réalisées

Les expériences ont été réalisées sur les détecteurs PAXY et PACE du Laboratoire Léon Brillouin. Ce sont deux spectromètres de diffusion aux petits angles qui fonctionnent de manière semblable. La principale différence est que les cellules du détecteur PACE sont des anneaux concentriques qui comptent directement l'ensemble des neutrons diffusés à un angle θ donné, alors que les cellules du détecteur PAXY sont réparties uniformément et permettent de voir si le signal diffusé présente une asymétrie de rotation autour de la direction du faisceau incident. Ce n'est pas le cas pour nos données, ce qui indique que nos échantillons sont isotropes, et on regroupe les données des cellules correspondant au même angle de diffusion θ . Les données sont alors de même nature que celles obtenues sur PACE.

Un des avantages de la diffusion de neutrons est la possibilité de jouer sur la deutération des différentes substances utilisées afin de modifier leurs densités de longueur de diffusion. Il est ainsi possible de masquer certaines parties des particules diffusantes en leur donnant une densité de longueur de diffusion très proche de celle du solvant. Comme nos échantillons contiennent de l'eau lourde, du cyclohexane, des monomères de PtBS et des monomères du bloc hydrophile, il est utile d'avoir recours à ce procédé afin de limiter le nombre de diffuseurs élémentaires différents.

Nous avons fabriqué des microémulsions avec deux mélanges différents de cyclohexane hydrogéné et deutéré. Avec 96.2% (en volume) de cyclohexane deutéré le mélange a la même densité de longueur de diffusion que l'eau lourde. Avec 15% (en volume) de cyclohexane deutéré le mélange a la même densité de longueur de diffusion que le PtBS. Les échantillons ont été fabriqués à l'identique (mêmes quantités de copolymère, d'eau lourde et d'alcane, et mêmes séquences d'agitation mécanique et de mises à l'étuve) avec ces deux contrastes. Par ailleurs, la densité de longueur de diffusion du polystyrène sulfonate deutéré étant proche de celle de l'eau lourde, les blocs hydrophiles des copolymères deutérés ne sont pas visibles.

On prélève quelques millilitres de microémulsion que l'on place dans des cellules en quartz de 2 millimètre d'épaisseur (trajet optique) que l'on ferme au moyen de bouchons de téflon. Ces cellules sont ensuite placées sur un porte-échantillon qui permet de les passer les unes après les autres dans le faisceau de neutrons. La transmission de chaque cellule est mesurée puis les neutrons diffusés sont comptés pendant plusieurs heures. On compte également les neutrons diffusés par un échantillon d'eau lourde seule et par une cellule vide. Afin de mesurer une diffusion isotrope qui sera utile pour traiter les données, on mesure l'intensité diffusée par une cellule de 1 millimètre d'épaisseur remplie d'eau légère.

Afin de couvrir une gamme plus large de vecteur de diffusion on acquiert les données dans deux configurations différentes. On mesure les neutrons diffusés à petit q en sélectionnant une grande longueur d'onde (de l'ordre de 15 Å) et en plaçant le détecteur à 4.6 m de l'échantillon. Pour la diffusion à plus grand q on utilise des neutrons de plus petite longueur d'onde (6 Å) et on place le détecteur à 2.8 m de l'échantillon.

5.2.4 Traitement des données

Lors des expériences on ne mesure pas directement l'intensité absolue, et nous expliquons ici comment nous procédons en pratique pour passer de $I_m(q)$ à $I_{\text{abs}}(q)$. Cela nous permettra par la suite d'avoir des données que l'on peut confronter à des calculs de section efficace modèle.

Estimation du bruit de fond

Le bruit de fond du détecteur B_{det} est très faible et peut être négligé.⁶⁵ Le bruit de fond incohérent B_{inc} est principalement dû aux atomes d'hydrogène présent dans l'échantillon. En principe, l'intensité incohérente diffusée par une faible quantité d'atomes d'hydrogène par unité de volume c_H s'écrit

$$I_{\text{inc}} = b_{H,\text{inc}}^2 c_H , \quad (5.19)$$

où $b_{H,\text{inc}}$ est la longueur de diffusion incohérente de l'hydrogène : $b_{H,\text{inc}}^2 = 6.39 \times 10^{-24} \text{cm}^2$. Cette relation ne tient pas compte de la diffusion multiple et n'est valable que pour de faibles valeurs de c_H . Il est donc intéressant de mesurer expérimentalement cette diffusion incohérente pour des concentrations plus élevées en hydrogène. La relation entre l'intensité incohérente diffusée et la concentration en hydrogène a été mesurée avec des mélanges d'eau lourde et d'eau légère,⁶⁵ jusqu'à des concentrations supérieures à $6 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$. La relation trouvée est linéaire :

$$I_{\text{inc}} \approx 1.6 \times 10^{-23} c_H , \quad (5.20)$$

où c_H est exprimée en cm^{-3} .

Dans nos échantillons, les atomes d'hydrogène viennent principalement des copolymères et de l'alcane non-deuté. On peut estimer une limite maximale de c_H en comptant les

atomes d'hydrogène provenant de tout les copolymères introduits dans le tube à essai, et en estimant (grâce aux résultats présentés ci-après) la quantité totale de cyclohexane présent dans la microémulsion. On peut ainsi estimer que $c_H < 2.6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ dans nos échantillons. Ainsi on estime que B_{inc} est inférieur à $4.2 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$, ce qui est négligeable par rapport à la plupart des intensités que nous avons mesurées.

Obtention de “mesures absolues d'intensité”

Afin d'estimer l'intensité absolue diffusée par des particules en suspension à partir de l'intensité mesurée, il reste à soustraire les contributions “parasites” de la diffusion (la diffusion par le solvant et par la cellule) et à normaliser le résultat par l'intensité d'un diffuseur incohérent de référence.

Aux cours de nos expériences nous avons mesuré les intensités diffusées par les microémulsions (dans leurs cellules), par de l'eau lourde (dans une cellule identique), par de l'eau légère (également dans une cellule identique - bien que de plus faible épaisseur) et par une cellule vide. L'eau lourde sert de témoin car sa diffusion correspond aux contributions parasites que l'on cherche à soustraire. La diffusion par l'eau légère, à laquelle on soustrait celle de la cellule vide, sert de diffusion incohérente de référence pour normaliser les données. On note $I_m(q)$, $I_{\text{eau}}(q)$ et $I_{\text{cv}}(q)$ ces intensités.

Pour ces différentes diffusions les transmissions T ne sont pas identiques, et les épaisseurs d des cellules peuvent éventuellement être différentes. En conséquence le flux moyen de neutrons traversant la cellule et le volume diffusant ne sont pas les mêmes pour ces différentes mesures et il convient d'en tenir compte afin d'avoir des intensités comparables. Ainsi l'équation (5.12) s'écrit maintenant

$$\frac{I_m(q)}{T_m d_m} = \frac{I_d(q)}{T_d d_d} + \frac{I_{\text{tem}}(q)}{T_{\text{tem}} d_{\text{tem}}} , \quad (5.21)$$

et pour la diffusion incohérente de référence, on peut écrire

$$\frac{I_{\text{inc}}(q)}{T_{\text{inc}} d_{\text{inc}}} = \frac{I_{\text{eau}}(q)}{T_{\text{eau}} d_{\text{eau}}} - \frac{I_{\text{cv}}(q)}{T_{\text{cv}} d_{\text{cv}}} . \quad (5.22)$$

Cela donne, en utilisant l'équation (5.15) et en supposant que $T_{\text{inc}} = T_{\text{eau}}$:

$$I_{\text{abs}}(q) = \frac{1 - T_{\text{eau}}}{4\pi T_{\text{eau}} d_{\text{eau}}} \times \frac{\frac{I_m(q)}{d_m T_m} - \frac{I_{\text{tem}}(q)}{d_{\text{tem}} T_{\text{tem}}}}{\frac{I_{\text{eau}}(q)}{d_{\text{eau}} T_{\text{eau}}} - \frac{I_{\text{cv}}(q)}{d_{\text{cv}} T_{\text{cv}}}} . \quad (5.23)$$

Rappelons que l'intensité absolue ainsi calculée correspond à la section efficace différentielle volumique de diffusion cohérente à la résolution expérimentale près. On pourra donc comparer cette expression à des sections efficaces que l'on aura calculées à partir d'un modèle et que l'on aura convoluées par la fonction de résolution expérimentale.

Raccordement des deux gammes en q

Nous disposons pour chaque échantillon de deux jeux de données, prises avec des configurations expérimentales différentes afin de couvrir deux gammes complémentaires de q . Pour les données à grands q nous appliquons le traitement que nous venons de décrire et obtenons ainsi l'intensité absolue. Pour les données à petits q le flux incident de neutrons est plus faible (on travaille avec des neutrons de longueur d'onde plus élevée) et la distance échantillon-détecteur est plus grande, ce qui rend la mesure du signal diffusé par l'eau légère et par la cellule vide très imprécise. On ne peut donc pas normaliser ces données de la même manière, et on leur applique un facteur multiplicatif afin de les superposer, dans le domaine intermédiaire où les deux gammes se recouvrent, aux données à grands q normalisées.

La résolution expérimentale n'est pas exactement la même dans les deux configurations. De plus, dans une configuration donnée la résolution est moins bonne à petits q qu'à grands q (cf. paragraphe 5.3.4). Ainsi dans la zone de raccordement des données, la convolution subie par l'intensité diffusée n'est pas la même dans les deux configurations. Comme dans la zone de raccordement le signal décroît rapidement (de l'ordre de $I(q) \propto q^{-4}$) cette différence de convolution peut induire un décalage. Pour en estimer l'importance nous avons appliqué à des intensités calculées des convolutions différentes, correspondant aux résolutions expérimentales de nos deux configurations. Le résultat de cette étude est qu'il n'existe un décalage dans le raccordement que pour des objets sphériques largement plus grands que ceux que nous observons. Ainsi aucune correction particulière n'est à prendre en compte pour nos données. Nous pouvons donc raccorder directement les données des deux configurations expérimentales.

5.2.5 Premières observations

Les intensités absolues obtenues pour les différentes microémulsions ont des allures semblables, indiquant que leurs sections efficaces différentielles doivent s'exprimer de manière analogue, et donc que les objets formés sont certainement de même nature. Les intensités diffusées par les microémulsions fabriquées avec les mêmes copolymères et des mélanges de cyclohexane différents ont des aspects semblables mais l'intensité absolue diffusée dans le cas où l'alcane diffuse comme l'eau est systématiquement plus faible que dans le cas où l'alcane diffuse comme le PtBS (cf. figure 5.4). Ces courbes ne sont pas superposables en les multipliant par un facteur multiplicatif global, ce qui indique qu'il ne s'agit pas d'une simple différence de concentration, comme le suggèrent par ailleurs les mesures d'absorption d'ultra-violets qui montrent que la concentration en copolymère de la phase aqueuse est la même pour les deux mélanges de cyclohexane. Ainsi la différence de diffusion provient de la différence de composition des mélanges de cyclohexane, et atteste de la présence de celui-ci dans la phase aqueuse, ce qui confirme la formation de microémulsions.

Pour déterminer de quel type de microémulsion il s'agit et caractériser la structure des objets formés, nous confrontons les intensités absolues obtenues expérimentalement à des sections efficaces calculées pour des situations modèles.

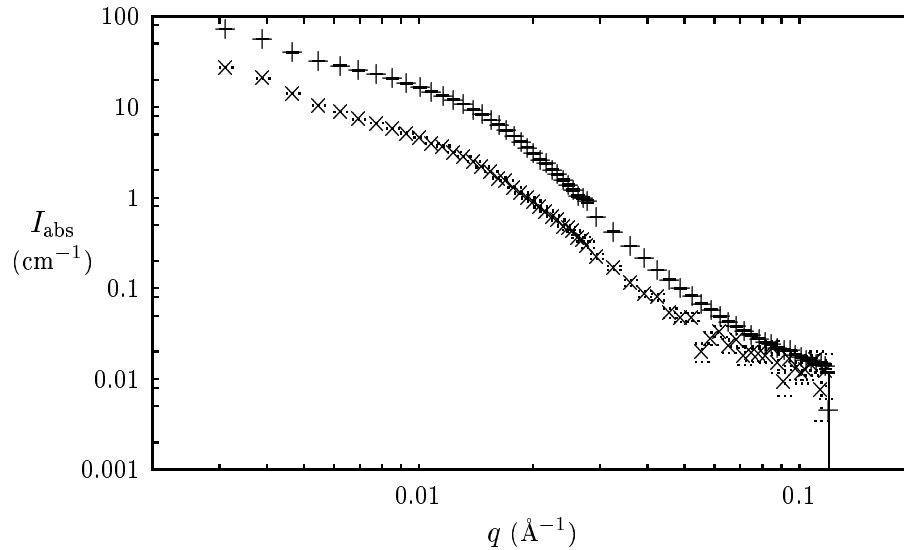


FIG. 5.4 – Intensités absolues diffusées par des microémulsions d’alcane dans l’eau stabilisées par du copolymère 131/764. Les deux contrastes sont présentés : l’alcane diffusant comme le PtBS (+) et comme l’eau (×).

5.3 Modèle de micelles sphériques

Des copolymères diblocs chargés semblables aux nôtres ont été étudiés en solution dans l’eau.^{64–66} Il a été observé (par DNPA notamment) qu’ils formaient des micelles sphériques, les blocs hydrophobes constituant un cœur neutre homogène et les polyélectrolytes formant une couronne autour de ce cœur. Il a été observé que les chaînes chargées qui constituent cette couronne sont très étirées, comme des bâtons rigides.

Il semble donc naturel de supposer que les microémulsions que nous avons formées contiennent des micelles sphériques analogues, dont le cœur hydrophobe est gonflé par de l’alcane. Nous détaillons ce modèle de micelles sphériques contenant de l’alcane et calculons l’intensité diffusée par ces micelles en explicitant leur facteur de forme apparent.

5.3.1 Description du modèle

On considère des micelles sphériques composées d’un cœur et d’une couronne comme on le montre sur la figure 5.5, le cœur étant composé d’huile et de maillons de PtBS, la couronne étant composée de maillons du bloc polyélectrolyte et d’eau lourde. On note R_c le rayon du cœur et R le rayon extérieur de la micelle. La couronne a donc une épaisseur $L = R - R_c$. Chaque micelle contient p copolymères.

Selon le mélange de cyclohexane hydrogéné et deutéré que l’on a utilisé, le profil de densité de longueur de diffusion du cœur n’est pas le même. Celui de la couronne en revanche est inchangé puisque celle-ci ne contient pas d’alcane. L’allure des profils de densité de

longueur de diffusion $Nb(r)$ des micelles est représenté sur la figure 5.5.

5.3.2 Facteur de forme apparent des micelles

Les micelles sont composées de diffuseurs élémentaires de types différents, et elles ont un facteur de forme apparent que l'on note $F(q)$. La section efficace différentielle de diffusion cohérente des micelles s'écrit

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q) = \frac{c}{p} F(q) S_G(q) , \quad (5.24)$$

où c/p est le nombre de micelles par unité de volume, calculé à partir du nombre de copolymères par unité de volume que l'on note c . Si tous les copolymères sont dans des micelles c doit correspondre à la concentration de copolymère que l'on peut mesurer par absorption d'ultra-violets.

Le cœur et la couronne contenant chacun un seul type de diffuseur élémentaire (le cyclohexane du cœur diffusant comme le PtBS ou comme l'eau) on peut calculer les facteurs de forme de ces deux sous-parties de la micelle. Pour le cœur on le note $P_c(q) = A_c^2(q)$ et pour la couronne $P_e(q) = A_e^2(q)$, $A_c(q)$ et $A_e(q)$ étant les amplitudes des facteurs de forme. On peut ainsi calculer le facteur de forme apparent des micelles (cela revient à une description en facteur de structure partiels) :

$$F(q) = [(Nb_{\text{PtBS}} - Nb_s)V_{d,c}A_c(q) + (Nb_{\text{PE}} - Nb_s)V_{d,e}A_e(q)]^2 , \quad (5.25)$$

Nb_{PtBS} , Nb_{PE} , et Nb_s étant les densités de longueur de diffusion des maillons de PtBS, des maillons du polyélectrolyte (en moyenne) et de l'eau lourde. $V_{d,c}$ et $V_{d,e}$ désignent respectivement le volume total de diffuseurs élémentaire du cœur et le volume total de diffuseurs élémentaires de la couronne.

Cette description prend en compte la densité de longueur de diffusion moyenne, mais la structure plus fine de la brosse chargée (couronne) est observable à grand q . Ainsi le facteur de forme d'une chaîne polyélectrolyte individuelle doit être pris en compte également. Les résultats précédents^{64,65} montrent que dans les couronnes de micelles sans alcane les chaînes chargées sont très étirées. Ainsi nous utilisons le terme "bâton" pour désigner ces objets, et nous ajoutons un terme $(Nb_{\text{PE}} - Nb_s)^2 V_{d,b}^2 P_b(q)$ à l'équation (5.25), $P_b(q)$ étant le facteur de forme d'un bâton et $V_{d,b}$ le volume total de diffuseurs élémentaires dans un bâton.

Il reste donc à expliciter les amplitudes de facteur de forme $A_c(q)$ et $A_e(q)$ ainsi que le facteur de forme $P_b(q)$ à partir des descriptions géométriques du cœur et de la couronne et d'une chaîne individuelle étirée. Il nous faut également exprimer les volumes de diffuseurs élémentaires $V_{d,c}$, $V_{d,e}$ et $V_{d,b}$.

La couronne

Les diffuseurs élémentaires de la couronne sont les maillons des chaînes chargées. Comme l'ensemble de la micelle, la couronne est à symétrie sphériques et on peut donc

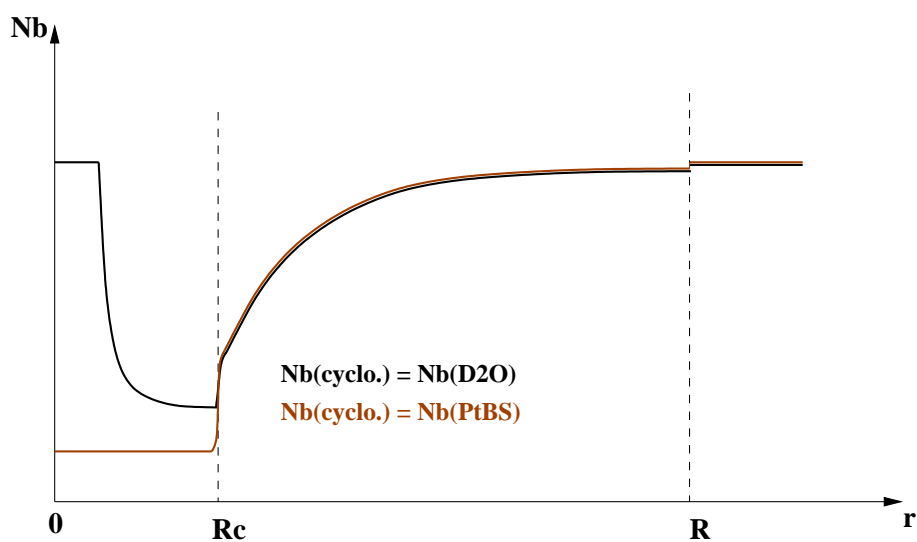
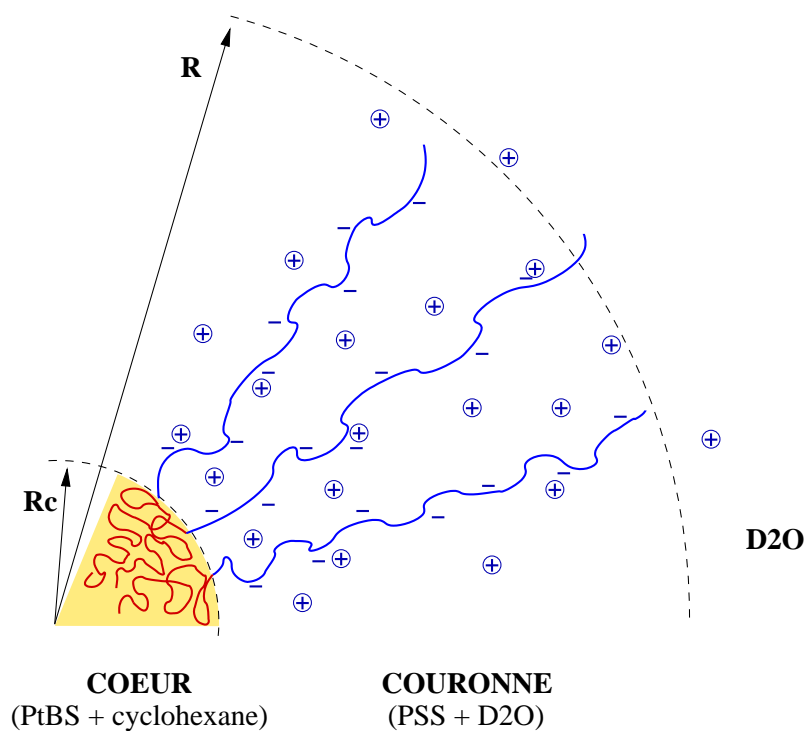


FIG. 5.5 – Modèle de micelle sphérique contenant de l'huile. Le cœur, composé de maillons de PtBS et d'huile, a un rayon R_c . Le rayon extérieur de la micelle est noté R , la couronne ayant donc une épaisseur $R - R_c$. *En haut* : représentation schématique d'une portion de la micelle. *En bas* : variation radiale de la densité de longueur de diffusion moyenne de la micelle selon le mélange d'alcane utilisé.

lui appliquer l'équation (5.7) :

$$A_e(q) = \frac{\int_{R_c}^R \Phi(r) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr}{\int_{R_c}^R \Phi(r) r^2 dr} , \quad (5.26)$$

où $\Phi(r)$ est le profil de densité radial en monomères des chaînes chargées. En prenant un profil en loi de puissance $\Phi(r) = \Phi_0 r^\alpha$ cela donne

$$A_e(q) = \frac{\int_{R_c}^R \frac{\sin(qr)}{qr} r^{2+\alpha} dr}{\int_{R_c}^R r^{2+\alpha} dr} . \quad (5.27)$$

Si les chaînes sont étirées de façon homogène on a $\alpha = -2$.

Le volume total de diffuseurs élémentaires est le volume total occupé par les maillons des polyélectrolytes. Donc

$$V_{d,e} = p N_2 V_{PE} , \quad (5.28)$$

en notant V_{PE} le volume moyen d'un maillon du bloc chargé du polyélectrolyte. On a mesuré (cf. chapitre 2) que le volume des maillons de PSSNa dans l'eau était proche de ce que l'on peut calculer pour un fondu. Les blocs chargés des copolymères ne sont pas composés exclusivement de PSSNa et on utilise les valeurs des tableaux 2.1 et 3.1 pour calculer V_{PE} pour chaque copolymère.

Le cœur

Pour les expériences réalisées avec un mélange de cyclohexane diffusant comme le PtBS le cœur est homogène du point de vue des neutrons. Le cœur des micelles est alors assimilable à une sphère et son facteur de forme est donné par l'équation (5.8), ce qui donne

$$A_c(q) = \frac{3}{(qR_c)^3} (\sin(qR_c) - qR_c \cos(qR_c)) . \quad (5.29)$$

Comme le cyclohexane joue le même rôle que les diffuseurs élémentaires, le volume $V_{d,c}$ correspond au volume total du cœur :

$$V_{d,c} = \frac{4\pi}{3} R_c^3 . \quad (5.30)$$

Pour les expériences où le cyclohexane diffuse comme l'eau lourde, seuls les maillons de PtBS sont diffuseurs élémentaires. Le cœur des micelles a une structure interne et on peut le décrire comme une brosse neutre concave dont le profil serait régi par une loi de puissance, avec éventuellement une région centrale constituée de cyclohexane seul (cf. figure 5.5). Cette description ajoute de nouveaux paramètres à la description des micelles et dans un premier temps on se contentera de supposer que les maillons de PtBS sont répartis uniformément dans le cœur. On le décrira donc comme une sphère homogène et

on appliquera l'équation (5.29) mais le volume total de diffuseurs élémentaires est celui des maillons de PtBS :

$$V_{d,c} = p N_1 V_{\text{PtBS}} , \quad (5.31)$$

V_{PtBS} étant le volume occupé par maillon de PtBS dans du cyclohexane, que l'on a mesuré par densimétrie (cf. chapitre 2).

Le bâton individuel

On décrit la chaîne individuelle de polyélectrolyte comme un bâton, et on lui donne le facteur de forme d'un cylindre de longueur $L = R - R_c$ et de rayon R_b :

$$P_b(q) = \left[\frac{2}{qL} \int_0^{qL} \frac{\sin u}{u} du - \left(\frac{\sin(qL/2)}{qL/2} \right)^2 \right] \left(\frac{2J_1(qR_b)}{qR_b} \right)^2 , \quad (5.32)$$

cette factorisation étant valable pour $L > 10R_b$ environ.⁹⁰ $J_1(x)$ est la fonction de Bessel de première espèce et d'indice 1. Elle peut s'écrire¹⁵⁶

$$J_1(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \cos(\theta - x \sin \theta) d\theta . \quad (5.33)$$

Le volume total de diffuseurs élémentaires d'un bâton est

$$V_{d,b} = N_2 V_{\text{PE}} . \quad (5.34)$$

Récapitulatif

En régime dilué les particules diffusantes sont très éloignées les unes des autres et les oscillations du facteur de structure se situent à de très faibles valeurs de q . Sauf mention contraire nous considérerons que c'est le cas pour nos échantillons et donc que $S_G(q) \approx 1$ dans la gamme de q qui nous concerne. Ainsi, en notant $\delta_1 = Nb_{\text{PtBS}} - Nb_s$ et $\delta_2 = Nb_{\text{PE}} - Nb_s$, on a pour le cas où le cyclohexane diffuse comme le PtBS :

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega}(q) &= \frac{c}{p} R_c^6 \left(\delta_1 \frac{4\pi}{3} \right)^2 A_c^2(q) \\ &+ pc (\delta_2 N_2 V_{\text{PE}})^2 A_e^2(q) \\ &+ c R_c^3 \left(\delta_1 \delta_2 \frac{8\pi}{3} N_2 V_{\text{PE}} \right) A_e(q) A_c(q) \\ &+ c (\delta_2 N_2 V_{\text{PE}})^2 P_b(q) . \end{aligned} \quad (5.35)$$

Pour le cas où le cyclohexane diffuse comme l'eau, on a :

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega}(q) &= pc (\delta_1 N_1 V_{\text{PtBS}})^2 A_c^2(q) \\ &+ pc (\delta_2 N_2 V_{\text{PE}})^2 A_e^2(q) \\ &+ pc (\delta_1 \delta_2 N_1 N_2 V_{\text{PtBS}} V_{\text{PE}}) A_e(q) A_c(q) \\ &+ c (\delta_2 N_2 V_{\text{PE}})^2 P_b(q) . \end{aligned} \quad (5.36)$$

Le signal diffusé est dans les deux cas proportionnel à la concentration c en copolymères. Dans le cas où le cyclohexane diffuse comme l'eau l'intensité diffusée par les micelles est même quasiment proportionnelle à pc . En revanche, lorsque le cyclohexane diffuse comme le PtBS le nombre d'agrégation p intervient différemment dans les amplitudes des différentes contributions.

Les amplitudes de facteurs de formes $A_c(q)$ et $A_e(q)$ dépendent des rayons de la micelle R_c et R . $A_e(q)$ dépend aussi de l'exposant α du profil de densité de la couronne. Le facteur de forme $P_b(q)$ dépend de $L = R - R_c$ et de R_b .

Afin de calculer ces sections efficaces différentielles de diffusion et de les confronter aux résultats expérimentaux il faut approximer les intégrales des amplitudes de facteurs de forme qui ne sont pas analytiques. Nous avons donc écrit un programme qui calcule ces différentes intégrales en fractionnant le domaine d'intégration et en ajoutant des aires de trapèzes. Cette technique converge vers la valeur exacte de l'intégrale quand le nombre de pas (donc le nombre de trapèzes utilisés pour décrire la courbe) tend vers l'infini. Pour chaque intégrale nous avons étudié cette convergence en répétant l'approximation pour des nombres de pas de plus en plus grands. Le but était de déterminer le nombre de pas minimal nécessaire pour avoir une approximation suffisante, afin de limiter le temps de calcul du programme à des durées raisonnables. Pour les différentes intégrales ce nombre de pas est de l'ordre de 10^4 . L'écart entre l'intégrale ainsi calculée et l'estimation effectuée avec 10^8 pas est nettement inférieur aux barres d'erreurs des points expérimentaux.

5.3.3 Cas particuliers

Cette expression de la section efficace différentielle de diffusion des micelles est légèrement différente lorsque celle-ci est composée de copolymères deutérés, et l'approche du problème est aussi un peu différente lorsque le cœur ne contient pas d'alcane.

Copolymères deutérés

Pour les expériences avec les copolymères deutérés on a $\delta_1 = Nb_{PE} - Nb_s \approx 0$ et les bloc hydrophobe n'est pas modifié. Le facteur de forme apparent des micelles se réduit donc au facteur de forme du cœur :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q) = \frac{c}{p} \delta_1^2 V_{d,c}^2 A_c^2(q) , \quad (5.37)$$

où l'expression de $V_{d,c}$ dépend comme précédemment du contraste considéré. Ainsi lorsque l'alcane diffuse comme le PtBS l'intensité diffusée est proportionnelle à c/p et lorsqu'il diffuse comme l'eau l'intensité est proportionnelle à cp .

Micelles sans alcane

Pour les quelques échantillons ne comportant pas d'alcane il est important de savoir si les blocs hydrophobes sont dans un état vitreux ou liquide (cette question peut également avoir son importance pour des micelles dont le cœur contient de l'alcane). Dans le chapitre 2 nous avons établi que le PtBS de nos copolymères est dans un état vitreux aux températures auxquelles nous les avons portés. Ainsi les blocs hydrophobes des différents copolymères ne forment probablement pas un cœur homogène comme cela serait le cas s'ils étaient dans un état fondu. Le cœur doit plutôt ressembler à un assemblage de paquets vitreux qui ne s'interpénètrent pas.¹⁵⁷ Il peut alors contenir de l'eau et même des maillons du bloc hydrophile. En modélisant les blocs hydrophobes vitreux par des billes sphériques, on peut calculer que le cœur a une porosité comprise entre 26 et 45%. Le premier chiffre correspond à un assemblage ordonné ("cristallin") des billes et le second au cas plus probable d'une disposition désordonnée, qualifiée d'"amorphe". Pour ce qui est de la diffusion de neutrons, on considère le cœur comme une sphère homogène dans laquelle seuls les maillons de PtBS diffusent. On est donc dans la même situation qu'un cœur contenant de l'alcane qui diffuse comme l'eau lourde. On néglige alors la possibilité d'avoir des maillons du bloc polyélectrolyte dans le cœur.

5.3.4 Polydispersité et résolution expérimentale

Les micelles que nous supposons avoir dans notre microémulsion ne sont a priori pas toutes identiques ni parfaitement sphériques. Cela se traduit par une polydispersité des particules diffusantes qui est assez complexe car elle recouvre plusieurs dispersités différentes : une dispersité de la taille et du nombre d'agrégation des micelles (distributions de R_c , R et p) et une polydispersité de forme, les micelles pouvant s'écarter du modèle sphérique, par exemple en prenant une forme ellipsoïdale.

Ainsi on a différentes contributions à prendre en compte par des équations du type (5.10), auxquelles vient s'ajouter la résolution expérimentale qui conduit à la convolution du signal décrite par l'équation (5.17). La résolution expérimentale peut se calculer, mais il semble en revanche très difficile d'estimer le poids relatif des différentes contributions à la polydispersité. De plus ces différentes contributions apportent de nouvelles intégrales non-analytiques qu'il faut estimer numériquement, ce qui rallonge considérablement le temps de calcul. Il nous a donc semblé intéressant de prendre en compte ces divers effets par une seule convolution globale, et nous avons donc étudié la validité d'une telle approche.

Nous avons cherché à estimer la validité d'une prise en compte de la polydispersité en convoluant la section efficace par une gaussienne. Pour cela nous avons considéré une population de micelles sphériques de différents R_c , le nombre de chaînes par micelles p variant de façon à garder la même densité en polymères : R_c^2/p est maintenu constant. On ajoute ensuite les diffusions par ces différentes micelles en distribuant leurs tailles de façon gaussienne autour d'une valeur moyenne $\langle R_c \rangle$ avec une largeur relative $\delta R_c / \langle R_c \rangle$, ce qui revient à effectuer l'intégration (5.10). On compare ensuite le signal ainsi obtenu avec celui calculé pour des micelles de rayon R_0 et convolué selon l'équation (5.17) par

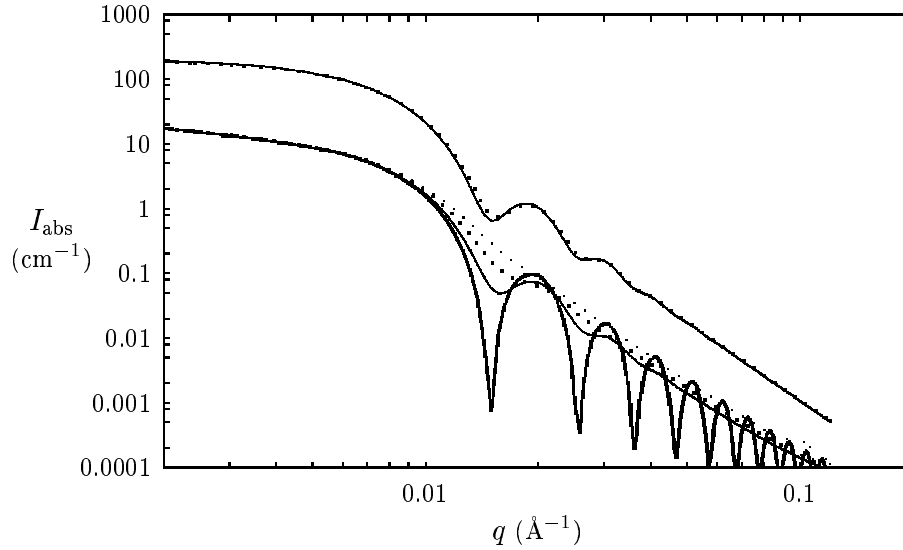


FIG. 5.6 – Effet de la convolution sur l'intensité calculée. Les courbes du haut sont l'intensité diffusée par une assemblée de micelles dont les cœur ont des rayons distribués de façon gaussienne autour de $\langle R_c \rangle = 300 \text{ Å}$ avec une largeur $\delta R_c / \langle R_c \rangle = 0.10$ (*trait fin*) et l'intensité diffusée par une population de micelles de 310 Å de rayon de cœur convoluée par une gaussienne de largeur relative $\delta q / q = 0.10$ (*gros pointillés*). Les courbes du bas montrent le résultat de différentes convolutions du signal calculé pour des micelles de 300 Å de rayon de cœur et 1500 Å de rayon extérieur : sans convolution (*trait épais*), avec $\delta q / q = 0.10$ (*trait fin*) $\delta q / q = 0.15$ (*gros pointillés*) et $\delta q / q = 0.20$ (*petits pointillés*).

une gaussienne à $\delta q / q$ constant (cf. figure 5.6). On obtient un très bon accord entre les deux calculs mais avec un léger décalage dans les valeurs décrivant les micelles moyennes : R_0 surestime légèrement $\langle R_c \rangle$ et on sous-estime la concentration totale en polymères. Cela vient du fait que la diffusion par les objets de grande taille est plus importante. Ainsi par exemple, pour une distribution de micelles contenant du cyclohexane diffusant comme le PtBS et à $\delta R_c / \langle R_c \rangle = 0.15$ on décrit bien le signal diffusé avec $\delta q / q = 0.13$, en surestimant $\langle R_c \rangle$ de 8% et en sous-estimant la concentration en copolymères de 20%. Cet effet est moins important pour des micelles contenant du cyclohexane diffusant comme l'eau, et il est d'autant plus important que la distribution est large. Cependant, jusqu'à $\delta R_c / R_c \approx 0.35$ l'erreur faite dans l'estimation du rayon est toujours nettement plus faible que la largeur de sa distribution. De plus on a fait l'hypothèse que toute la polydispersité était le fait du rayon du cœur ce qui n'est certainement pas le cas, et on a supposé que la densité en chaînes restait la même. L'erreur que l'on fait sur l'estimation de $\langle R_c \rangle$ avec un $\delta q / q$ donné est certainement moins importante que ce qu'on a pu calculer ici.

La résolution expérimentale varie avec q et avec la configuration expérimentale. Pour les détecteurs que nous avons utilisés on a une résolution sur la longueur d'onde $\delta k / k$ comprise entre 0.05 et 0.1 et l'erreur $\delta \theta$ se calcule en fonction des largeurs des diaphragmes du collimateur, de leurs positions et de la distance échantillon-détecteur.¹⁵⁵ On peut cal-

culer $\delta q/q$ par la formule (5.18) pour chaque configuration et appliquer cette convolution à une section efficace différentielle calculée. L'effet sur la diffusion par des sphères monodisperses est important. L'effet sur une section efficace différentielle ayant subi une première convolution (à $\delta q/q = 0.15$) est en revanche à peine perceptible.

Il nous semble donc légitime de prendre en compte la résolution expérimentale et la polydispersité par une unique convolution par une gaussienne à $\delta q/q$ constant. Cette méthode peut introduire un léger biais sur l'estimation des paramètres. Comme il est difficile de déterminer comment les différentes polydispersités interviennent on ne peut prendre ces biais en compte de manière précise et les intégrer dans notre estimation des paramètres caractérisant les micelles. Cette étude nous donne cependant une estimation des erreurs sur les paramètres liées à leur polydispersité, et montre que les biais dans les estimations sont toujours inférieurs aux largeurs des distributions considérées. Il est à retenir que la polydispersité des objets peut induire une erreur significative sur l'estimation de leur concentration.

La convolution de $d\sigma/d\Omega$ se fait en calculant numériquement l'intégrale. On procède comme décrit précédemment afin de s'assurer de la précision de cette estimation numérique, tant du point de vue du nombre de pas que du point de vue de l'étendue du domaine d'intégration.

5.4 Résultats expérimentaux

Nous disposons donc d'un moyen de calcul fiable pour déterminer l'intensité diffusée par des micelles modèles tout en prenant en compte leur polydispersité et la résolution expérimentale. Nous pouvons ainsi confronter les résultats expérimentaux au modèle proposé et déterminer les paramètres structuraux des objets formésⁱ. Nous présentons d'abord notre protocole d'ajustement des données, puis les caractéristiques des microémulsions les plus typiques que nous avons observées.

On peut ajuster le modèle sur les données expérimentales à l'aide d'un programme qui calcule un χ^2 analogue à celui de l'équation (3.30) pour chaque jeu de paramètres et retient celui pour lequel χ^2 est le plus petit. L'espace des paramètres est exploré de façon systématique : on fixe la gamme de valeurs à considérer et le nombre de pas à effectuer pour chaque paramètre, puis le programme indique quel est le meilleur ajustement. Il est également utile et instructif de procéder "manuellement", en étudiant l'effet des varia-

ⁱNotons qu'il existe diverses représentations des données, comme la représentation de Kratky ($I(q) \times q^2$ en fonction de q) ou celle de Porod ($I(q) \times q^4$ en fonction de q), qui permettent de lire facilement certaines caractéristiques des solutions diffusantes et des objets qu'elles contiennent.¹⁴⁴ Dans notre cas cependant les caractéristiques de nos micelles en limitent l'intérêt. La représentation de Kratky par exemple nous permet de comparer les R_c de différentes microémulsions mais la diffusion par la couronne la rend imprécise et le caractère extrêmement peu abrupt des interfaces présentes dans la micelle (caractère rugueux du cœur, variation régulière de la densité dans la couronne) invalide la notion d'invariant de Porod dans ce cas.

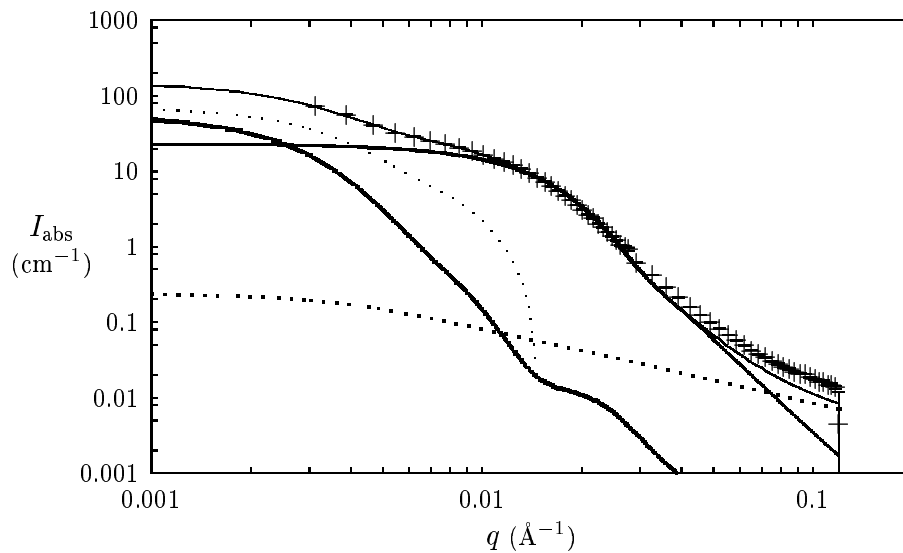


FIG. 5.7 – Différentes contributions au signal diffusé par une micelle sphérique. L'intensité absolue diffusée par une microémulsion de cyclohexane diffusant comme le PtBS et de copolymère 131/764 (+) est approchée par le signal calculé (*en trait fin*) selon l'équation (5.35), avec $R_c = 150 \text{ Å}$, $R = 1000 \text{ Å}$, $p = 200$ et $c = 2 \text{ mg/mL}$. La contribution du cœur est représentée en trait gras, celle de la couronne en trait très épais, le terme croisé (en $A_e(q)A_c(q)$) en petits pointillés, et la contribution de bâton individuel en gros pointillés. Toutes les courbes calculées ont été convoluées par une gaussienne de largeur relative $\delta q/q = 0.2$.

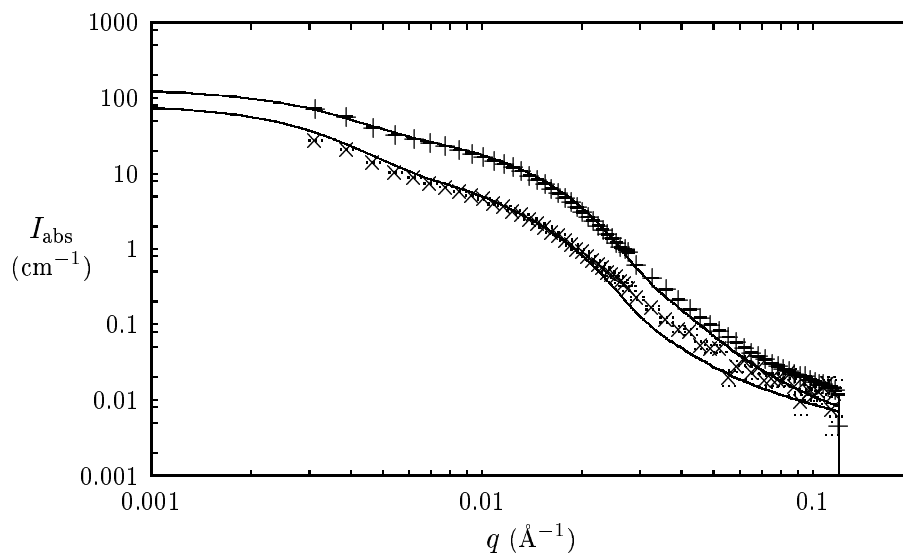


FIG. 5.8 – Micelles de copolymère 131/764. Les données avec le cyclohexane diffusant comme le PtBS (+) et le comme l'eau lourde (x) sont présentées avec leurs ajustements par des sections efficaces calculées selon les équations (5.35) et (5.36) respectivement, puis convoluées par une gaussienne de largeur relative $\delta q/q = 0.2$.

tions des différents paramètres sur l'intensité calculée. Cela nous guide dans le choix des domaines de l'espace des paramètres à explorer avec le programme d'ajustement.

Les différents paramètres de la micelle n'ont pas tous le même impact sur la section efficace différentielle. Le rayon du cœur R_c a une grande influence sur l'allure de la courbe et se détermine assez facilement. Cela est encore plus net lorsque le cyclohexane diffuse comme le PtBS car l'amplitude diffusée par le cœur est alors proportionnelle à R_c^6 . Le rayon extérieur R de la micelle se détermine aussi assez aisément. Le nombre d'agrégation p et la concentration c des copolymères sont très corrélés, particulièrement lorsque le cyclohexane diffuse comme l'eau car on ne peut alors déterminer que leur produit pc . L'exposant α du profil de la couronne a une influence marginale sur l'allure de la diffusion et les différents ajustements le situent toujours aux alentours de -2. Dans la suite nous considérerons toujours que $\alpha = -2$ et ce sera la valeur de $L = R - R_c$ comparée à N_2a qui nous renseignera sur le degré d'étirement des chaînes chargées. Le rayon R_b de ces bâtons ne joue un rôle sensible qu'au-delà d'une certaine valeur, aux alentours de 10 Å. Ainsi nous ne considérerons pas ce paramètre tant que les chaînes chargées sont étirées et forment des cylindres étroits.

Les micelles sont donc caractérisées principalement par p , R_c et R qui déterminent leur structure, ainsi que c qui détermine leur concentration en solution (cf. tableau 5.1). Ces paramètres ne sont pas indépendants les uns des autres et il est précieux de disposer de données correspondant aux deux contrastes du cyclohexane pour les déterminer de manière plus univoque.

Dans le cas où le cyclohexane diffuse comme l'eau, on considère que le cœur des micelles est un mélange homogène de PtBS et d'alcane. L'amplitude du facteur de forme $A_c(q)$ a donc la même expression que pour le premier contraste (équation (5.29)) et seul le volume total de diffuseurs élémentaires s'exprime différemment, ce qui conduit aux différences entre les équations (5.35) et (5.36).

Dans le cas où le cyclohexane diffuse comme le PtBS cependant, les différentes contributions à la section efficace s'expriment assez différemment en fonction des paramètres et il est possible de les estimer de manière assez indépendante. Nous avons pu le vérifier en effectuant une première détermination des paramètres avec les données de ce seul contraste, et avons ensuite confronté ces valeurs aux contraintes apportées par l'ajustement aux données de l'autre contraste. Cela s'est toujours avéré compatible. L'utilisation des deux contrastes permet tout de même d'affiner l'estimation des paramètres.

La figure 5.7 montre le résultat de l'ajustement des données d'une microémulsion de cyclohexane (diffusant comme le PtBS) dans l'eau stabilisée par des copolymères 131/764, ainsi que les contributions des différents termes de l'équation (5.35). On voit que le modèle de micelle sphérique décrit bien les données, que le cœur rend compte de la courbure principale de $I_{\text{abs}}(q)$, que la couronne (via le terme croisé notamment) décrit sa remontée à petit q et que la contribution de bâton individuel intervient à grand q .

L'ensemble des résultats obtenus en ajustant les mesures expérimentales par notre modèle de micelles sphériques est reporté dans le tableau 5.1. Les trois lignes en caractères gras du tableau 5.1 concernent des microémulsions typiques, que nous avons pu

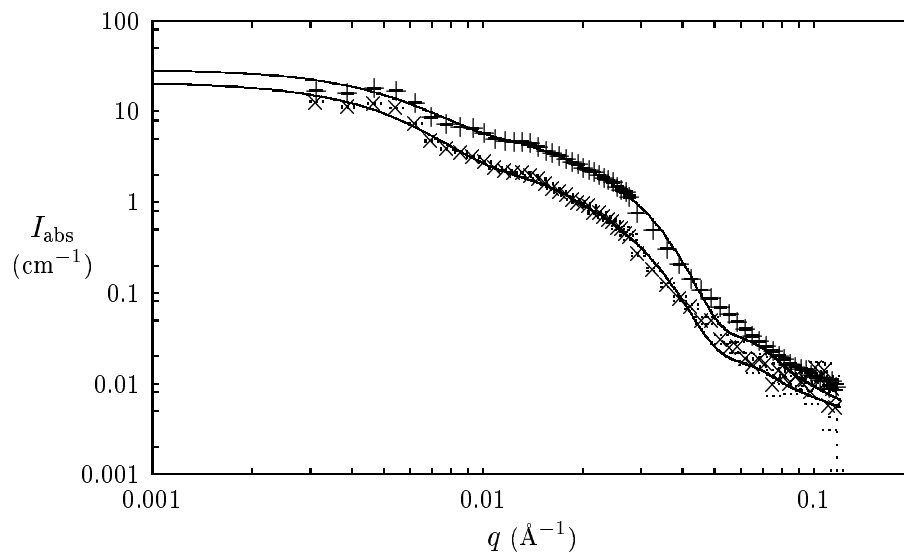


FIG. 5.9 – Micelles de copolymère 63/356. Les données avec le cyclohexane diffusant comme le PtBS (+) et le comme l'eau lourde (x) sont présentées avec leurs ajustements par des sections efficaces calculées selon les équations (5.35) et (5.36) respectivement, puis convoluées par une gaussienne de largeur relative $\delta q/q = 0.15$.

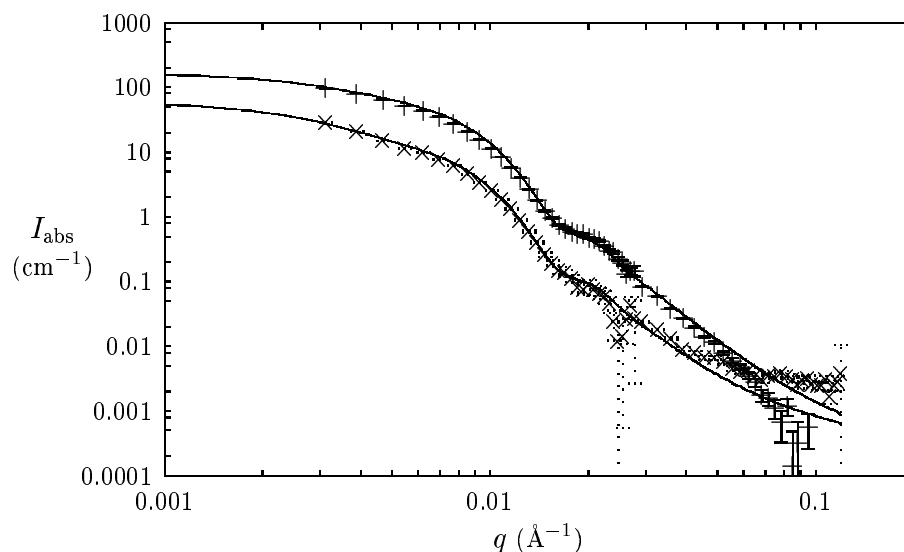


FIG. 5.10 – Micelles de copolymère 370/580. Les données avec le cyclohexane diffusant comme le PtBS (+) et le comme l'eau lourde (x) sont présentées avec leurs ajustements par des sections efficaces calculées selon les équations (5.35) et (5.36) respectivement, puis convoluées par une gaussienne de largeur relative $\delta q/q = 0.15$.

obtenir avec les copolymères 63/356, 131/764 et 370/580. Les ajustements permettant d'obtenir ces valeurs sont présentés sur les figures 5.8, 5.9 et 5.10.

Les autres résultats concernent des situations particulières ou impliquent des paramètres supplémentaires, comme la salinité. Ces résultats sont détaillés et discutés dans les sections suivantes.

Il est intéressant de calculer certaines autres caractéristiques des micelles à partir des paramètres p , R_c et R . L'étirement des chaînes chargées peut être évalué par le rapport L/N_2a , que nous indiquons également dans le tableau 5.1. On peut également calculer l'aire moléculaire $\mathcal{A} = 4\pi R_c^2/p$ qui indique la densité des chaînes à la surface du cœur de la micelle.

La quantité d'alcane incorporée dans les micelles est également un paramètre intéressant. On peut calculer que les maillons de PtBS occupent un volume pN_1V_{PtBS} dans le cœur et donc que la fraction volumique de cyclohexane est

$$x_{\text{cyclo}} = 1 - \frac{pN_1V_{\text{PtBS}}}{4\pi R_c^3/3}. \quad (5.38)$$

Cette fraction volumique d'alcane dans le cœur des différentes micelles est de l'ordre de 50%. La fraction volumique de l'alcane ainsi incorporé dans la phase aqueuse est de l'ordre de 2×10^{-4} pour les microémulsions que nous présentons ici.

La teneur en alcane du cœur semble trop faible pour que l'on puisse considérer une structure interne au cœur. Les tentatives d'amélioration des ajustements en considérant une brosse concave dans le cœur (changeant ainsi l'expression de $A_c(q)$ et introduisant de nouveaux paramètres pour décrire cette brosse) ont confirmé cette hypothèse.

5.5 Commentaires sur l'ajustement des données

Certaines caractéristiques générales de nos résultats, comme les écarts systématiques entre la concentration estimée par DNPA et celle mesurée par absorption d'ultraviolets, méritent d'être plus amplement discutées. D'autres sont plus spécifiques à certains échantillons, comme les oscillations à petit q des données du copolymère 63/356, mais concernent indirectement l'ensemble des données.

5.5.1 Ecarts dans les estimations de la concentration

Les concentrations que nous avons déterminées par nos ajustements des données de DNPA sont systématiquement plus faibles que celles que nous mesurons par absorption d'ultraviolets. Pour les microémulsions stabilisés par des copolymères 63/356, 131/754 et 370/580 les ultraviolets indiquent des concentrations de 4.0, 4.4 et 0.7 mg/mL respectivement. Ces valeurs sont environ deux fois plus élevées que celles déterminées par ajustement des données de diffusion de neutrons. Les calibrations des mesures d'ultraviolets et les effets des différents solvants utilisés ont été étudiés et vérifiés (chapitre 2) et

copolymère	<i>particularités</i>	c_{uv} (mg/mL)	c (mg/mL)	p	R_c (Å)	R (Å)	L/N_2a	\mathcal{A} (Å ² /molec.)	x_{cyclo}
63/356	-	4.0	2.2	110	90	600	0.57	925	0.40
63/356	sans huile	4.4	-	240/ c	90	600	0.57	-	0.
63/356	$c_s = 0$	1.9	-	192/ c	84	700	0.69	-	0.
	$c_s = 0.11$ mol/L	1.9	-	192/ c	84	515	0.48	-	0.
	$c_s = 1.11$ mol/L	1.9	-	192/ c	84	320	0.27	-	0.
131/764	-	4.4	2.0	200	150	1000	0.45	1414	0.51
131/764	sans huile	4.4	-	400/ c	115	900	0.41	-	0.
131/764	$c_s = 0$	2.1	0.80	140	130	1000	0.46	1520	0.47
	$c_s = 0.11$ mol/L	2.1	0.80	140	130	600	0.25	1520	0.47
	$c_s = 1.06$ mol/L	2.1	0.80	140	130	400	0.14	1520	0.47
370/580	-	0.7	0.40	480	295	1200	0.62	2280	0.56
370/580	+1 mois (tube)	2.0	0.90	460	270	1200	0.64	1990	0.44
	+1 mois (cellule)	0.7	0.40	480	230	1200	0.67	1380	0.10
370/580	broyé, t_0	0.56	0.39	375	226	1100	0.60	1710	0.23
	$t_0 + 1$ mois	0.68	0.40	350	240	1200	0.66	2070	0.40
370/580	toluène	1.0	0.40	500	300	1100	0.55	2260	0.56
370/580	$c_s = 0$	0.56	0.39	375	226	1100	0.60	1710	0.23
	$c_s = 0.11$ mol/L	0.56	0.38	440	230	900	0.46	1510	0.15
	$c_s = 1.06$ mol/L	0.56	0.38	480	240	600	0.26	1510	0.18
370/580	$c_s = 0$	0.68	0.40	350	240	1200	0.66	2070	0.40
	$c_s = 1.09$ mol/L	-	-	-	-	-	-	-	-
	agité+alcane, t_0	-	0.10	355	285	600	0.22	2880	0.63
	$t_0 + 12$ h	-	0.10	330	265	600	0.23	2680	0.59
370/580	$t_0 + 14$ h	-	0.10	300	245	600	0.24	2520	0.51
	-	0.68	0.40	350	240	1200	0.66	2070	0.40
	heptanol, t_0	0.81	0.45	425	320	1200	0.61	3030	0.70
	$t_0 + 12$ h	0.81	0.45	425	300	1200	0.62	2660	0.62
370/580	$t_0 + 14$ h	0.81	0.45	425	290	1200	0.63	2490	0.58
	-	-	-	-	-	-	-	-	-
543/593 _d	heptanol	-	1.2	840	440	-	-	2900	0.65
679/514 _d	heptanol	-	1.6	395	330	-	-	3500	0.52

TAB. 5.1 – Résultats des ajustements du modèle de micelle sphérique sur les données expérimentales. c est la concentration estimée par cet ajustement, c_{uv} est son estimation par des mesures d'absorption d'ultraviolets. Lorsque les micelles ne contiennent pas d'huile on évalue le produit pc dont la valeur est indiquée dans la colonne donnant p . $L = R - R_c$ est l'épaisseur de la couronne.

ces mesures semblent très fiables.

En revanche, l'estimation de c par les mesures de diffusion de neutrons semble nettement moins précise. Comme nous l'avons expliqué précédemment la normalisation de l'intensité par celle d'un diffuseur incohérent de référence est inexacte à cause de la diffusion inélastique incohérente.^{144,153,154} Comme la section efficace est directement proportionnelle à la concentration cette imprécision sur la normalisation se répercute sur l'estimation de c . Par ailleurs nous avons également observé que la polydispersité des micelles pouvait entraîner une sous-estimation de la concentration. Ces effets peuvent expliquer une partie de l'écart entre les deux estimations de la concentration, mais cet écart étant très important il semble nécessaire d'étudier cet aspect plus en profondeur : est-il possible que les microémulsions contiennent des copolymères que l'on n'observe pas aux neutrons ? Nous avons donc calculé l'intensité diffusée par une solution contenant deux populations de micelles, afin d'estimer s'il serait possible que la population des petites micelles (par exemple des micelles ne contenant pas d'alcane) soit dissimulée par la forte diffusion des plus grosses. Le résultat de cette simulation est qu'une population de petites micelles aurait un effet visible sur le signal diffusé, et cette hypothèse peut donc être écartée.

Il semble en revanche tout à fait possible du point de vue de la diffusion de neutrons qu'une population de copolymères individuels diffusant comme des bâtons soit présente en solution, coexistant avec les micelles. Une telle population aurait pour effet d'augmenter légèrement la diffusion mesurée à grand vecteur de diffusion, ce qui semble cohérent avec les mesures effectuées, l'intensité calculée se trouvant généralement en-dessous des points expérimentaux à grand q . Il n'est pas clair que des copolymères seuls en solution adopteraient la même configuration en bâton que les chaînes polyélectrolytes liées aux micelles mais il semble que l'alignement des blobs électrostatiques d'un copolymère en solution doit avoir une structure assez proche d'un cylindre. Il peut au premier abord sembler étonnant qu'une fraction significative des copolymères soient seuls alors que la concentration est largement supérieure à la concentration micellaire critique. Cependant à notre connaissance aucune étude ne permet d'être affirmatif sur ce point, et cette hypothèse est à considérer.¹⁵⁸

Pour les raisons mentionnées précédemment les données ne nous permettent pas d'étudier cette question de manière plus quantitative.

5.5.2 Ajustement à grand vecteur de diffusion

Comme on peut le remarquer sur la plupart de nos spectres de diffusion, l'ajustement est généralement de moins bonne qualité à grand q . Le plus souvent l'intensité calculée est inférieure à l'intensité mesurée. Il y a plusieurs explications à cela.

L'intensité à grand q est plus faible et donc plus sensible au bruit de fond. En particulier une pollution par de l'eau légère est toujours envisageable car les cellules en quartz contenant les échantillons ne sont pas parfaitement étanches. Cette pollution apporte un nombre significatif d'atomes d'hydrogène et donc une diffusion incohérente au signal mesuré.

Il est possible que le signal à grand q , qui est sensible aux variations de densité longueur de diffusion sur de courtes distances, ne soit pas correctement décrit par notre modèle.

La modélisation des chaînes chargées par une structure cylindrique parfaitement droite est assez approximative, et la surface du cœur a peut-être elle aussi une structure à petite échelle qui contribue au signal.

Enfin, en rapport avec ce que l'on a discuté dans la section précédente, s'il existe une population de chaînes libres coexistant avec les micelles leur diffusion des neutrons est perceptible à grands q .

5.5.3 Facteur de structure

Comme on le voit sur la figure 5.9 la diffusion par une microémulsion stabilisée par du copolymère 63/356 présente des oscillations que le facteur de forme apparent des micelles ne permet pas de décrire. Ces oscillations sont présentes sur toutes les courbes de diffusion de micelles du copolymère 63/356 (sauf en présence de sel) mais pas sur celles des autres copolymères.

Il semble que ces oscillations sont dues au facteur de structure de la solution. Sur la figure 5.11 nous présentons un agrandissement des données mesurées comparées au facteur de forme permettant le meilleur ajustement. Nous avons étudié le rapport des données expérimentales divisées par ce meilleur ajustement et cherché à comparer cette courbe avec des facteurs de structure connus (figure 5.12), tels que ceux que l'on peut mesurer pour des liquides ou que l'on peut calculer pour une solution de sphères dures.

On constate ainsi que les positions des pics sont compatibles avec celles du facteur de structure mesuré expérimentalement pour l'argon liquide¹⁵⁹ que l'on a renormalisé en q (d'un facteur de l'ordre de 2.5×10^{-3}) afin de rendre compte de la plus grande échelle des distances de notre situation. Cela correspond également au facteur de structure que l'on peut calculer pour une solution de sphères dures d'un rayon de l'ordre de 700 Å et occupant 70% du volume de la solution. Les oscillations de notre facteur de structure sont de beaucoup plus faible amplitude et c'est en convoluant les facteurs de structure des sphères dures et du liquide par une gaussienne que l'on peut décrire assez fidèlement nos données.

En appliquant numériquement une transformée de Fourier au facteur de structure liquide renormalisé on trouve une fonction de distribution radiale $g(r)$ qui présente un pic de premiers voisins aux alentours de 1500 Å. La description du facteur de structure par celui d'une solution de sphères dures correspond à des objets d'environ 700 Å de rayon et une distance moyenne entre sphères voisines de l'ordre de 1300 à 1400 Å. Ces chiffres se comparent assez bien avec nos estimations basées sur le facteur de forme apparent des micelles (tableau 5.1) qui correspondent à des micelles de 600 Å de rayon et à une distance moyenne entre micelles voisines de 1860 Å.

Les courbes que nous présentons concernent la microémulsion fabriquée avec du cyclohexane diffusant comme le PtBS mais nous avons également étudié l'autre contraste ainsi que les micelles de copolymères dans l'eau sans alcane. On observe à chaque fois le même genre d'oscillations et les estimations que l'on peut en déduire sont tout à fait analogues. Ces oscillations disparaissent en présence de sel (cf. paragraphe 5.8.1) ce qui

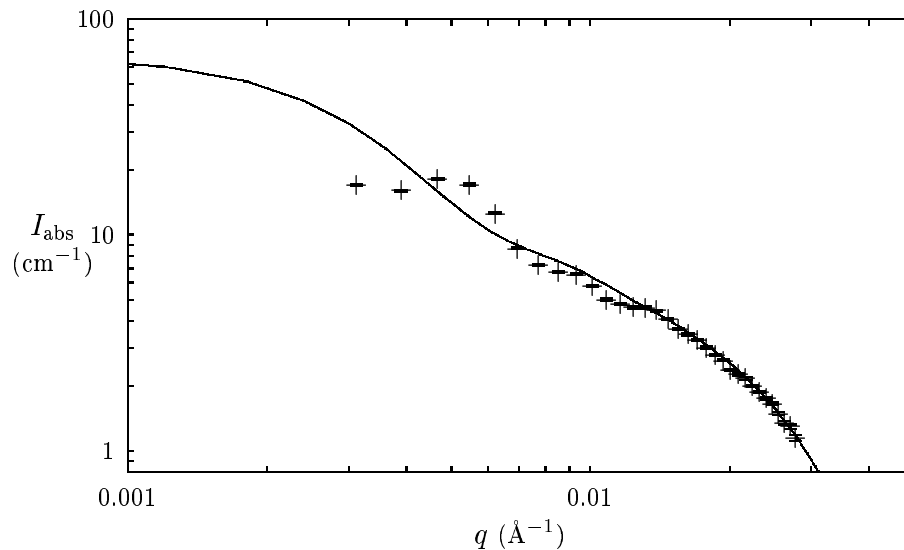


FIG. 5.11 – L'intensité diffusée par les microémulsions de copolymère 63/361 - ici il s'agit de celle obtenue avec de l'alcane diffusant comme le PtBS (+) - présentent des oscillations à petit q que l'on ne peut pas décrire avec le facteur de forme de notre modèle de micelles sphériques.

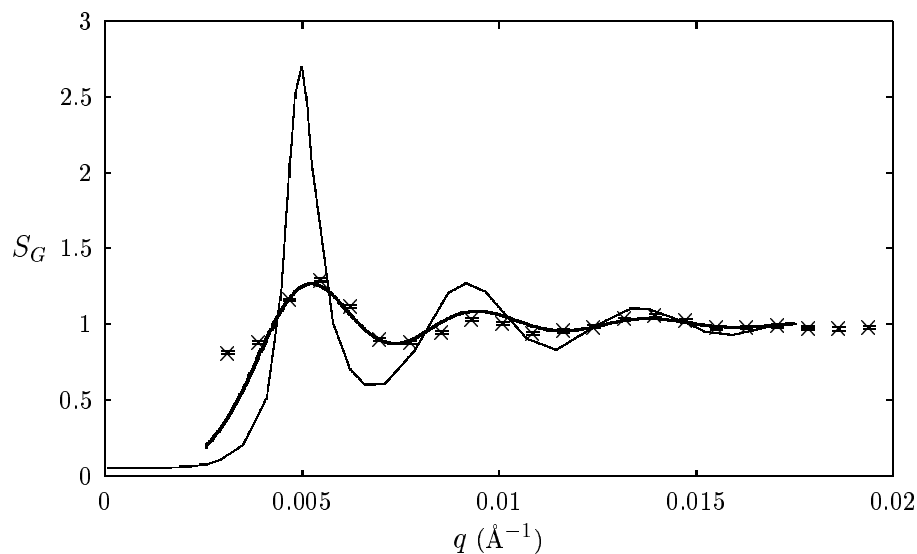


FIG. 5.12 – L'intensité mesurée expérimentalement pour une microémulsion de copolymère 63/356 est divisée par le facteur de forme calculé la décrivant le mieux. Ce rapport (\times) est comparé au facteur de structure d'un liquide déterminé expérimentalement¹⁵⁹ que nous avons renormalisé en q afin de prendre en compte la différence d'échelle de distance (trait fin). Cette courbe est assez proche de nos données une fois convoluée par une gaussienne d'une largeur à mi-hauteur de $3 \times 10^{-3} \text{ Å}^{-1}$ (trait épais).

suggère qu'elles sont dues à des interactions de nature électrostatique entre les micelles, que les ions apportés par le sel viennent écranter.

Le fait que l'on observe ces oscillations pour les microémulsions du copolymère 63/356 uniquement semble compréhensible car ce sont celles qui présentent le rapport c/p le plus élevé, donc la distance moyenne la plus courte entre deux micelles voisines. Il semble donc possible que les intensités diffusées par les autres microémulsions comportent des oscillations semblables mais qu'elles se situent à plus petits q , hors de la gamme que nous observons.

5.6 Effet de différents paramètres

Nous avons étudié l'effet de divers paramètres sur la structure des micelles formées. Nous présentons ici l'effet de paramètres entrant directement dans la composition des micelles, comme le solvant organique ou le taux de sulfonation des copolymères.

5.6.1 Effet du solvant organique

La plupart de nos échantillons ont été fabriqués avec du cyclohexane, mais nous avons également fabriqué une microémulsion de toluène dans l'eau et avons étudié des micelles de copolymères sans solvant organique. Nous présentons ces résultats en les comparant aux micelles des formées avec les mêmes copolymères et du cyclohexane.

Sans solvant organique

Afin de les comparer aux micelles des microémulsions nous avons étudié des micelles de copolymères 63/356 et 131/764 sans alcane. Comme nous l'avons mentionné précédemment l'intensité diffusée par des micelles sans alcane a la même expression que pour les micelles contenant de l'alcane diffusant comme l'eau lourde (équation (5.36)). Cette intensité est quasiment proportionnelle à cp ce qui rend impossible une estimation indépendante de c et p , seul leur produit étant évaluable. Les rayons R_c et R de la micelle peuvent en revanche être estimés de manière assez fiable.

Les intensités mesurées et leurs ajustements par des diffusions de micelles sphériques sont présentées sur la figure 5.13. Les paramètres ainsi déterminés sont reportés dans le tableau 5.1.

Pour ces deux échantillons, la concentration totale en copolymères est connue car toute les molécules introduites dans les tubes à essai se trouvent dans l'eau (c'est la seule phase présente dans le tube, il n'y a ni alcane ni mousse). Pour les deux échantillons cette concentration totale est de 4.5 mg/mL, mais comme on l'a vu précédemment pour les échantillons avec de l'alcane la concentration en copolymères vus par DNPA dans les micelles peut éventuellement être plus faible. Cela impose cependant une valeur maximale à c et donc une borne inférieure pour p .

Par ailleurs, les blocs de PtBS sont vitreux et s'assemblent pour former un cœur qui

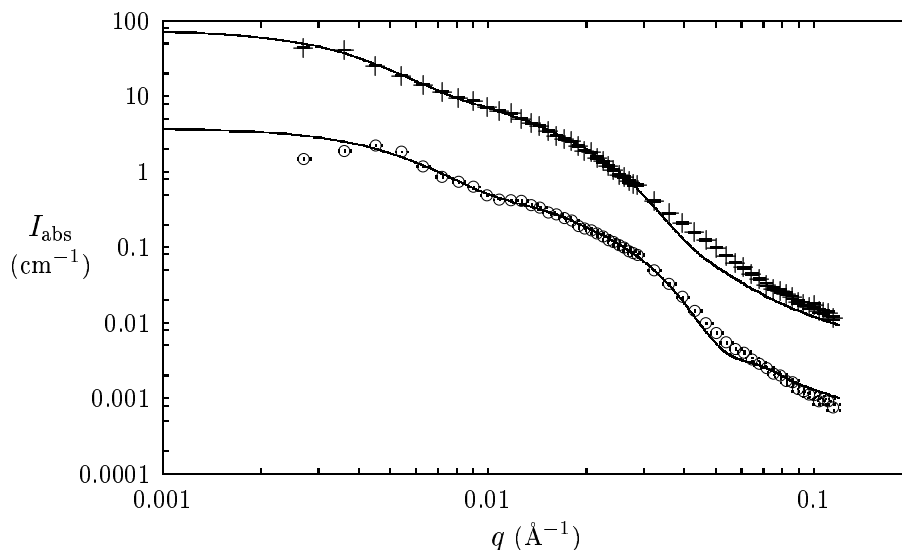


FIG. 5.13 – Intensité diffusée par des micelles de copolymère 63/356 (\circ) et 131/764 (+) sans alcane. Les données sont présentées avec leurs ajustements. Les courbes relatives au copolymère 63/356 sont décalées (divisées par 10) pour plus de lisibilité.

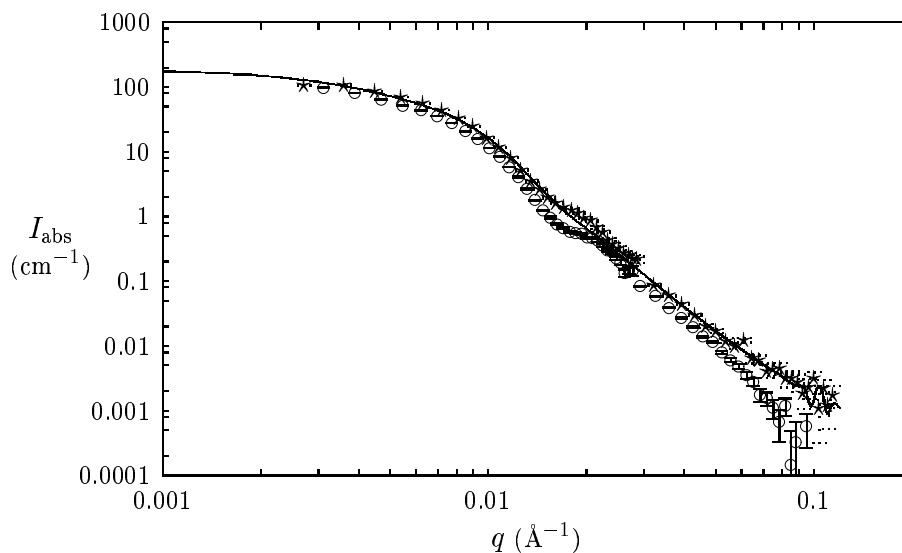


FIG. 5.14 – Microémulsion de toluène dans l'eau stabilisée par des copolymères 370/580 (*). L'intensité diffusée semble assez bien décrite par le modèle de micelles sphériques avec une convolution par une gaussienne de largeur relative $\delta q/q = 0.20$. Le signal diffusé par des micelles du même copolymère contenant du cyclohexane diffusant comme le PtBS (\circ) est représenté pour comparaison.

doit avoir une certaine porosité (voir paragraphe 5.3.3). Pour une valeur de R_c et un copolymère données cela donne une certaine gamme de p . Pour les deux copolymères ces gammes sont quasi-identiques : p doit être compris entre 99 et 135. Pour le copolymère 131/764 cela signifie que c est compris entre 3 et 4 mg/mL, et pour le copolymère 63/356 entre 1.8 et 2.4 mg/mL.

On remarque que les caractéristiques des micelles de copolymère 63/356 sans alcane sont très proches de celles des micelles du même copolymère contenant de l'alcane. Leurs produits cp sont proches et si leurs concentrations le sont également il y a quasiment autant de chaînes dans les micelles contenant de l'alcane que dans celles préparées seule dans l'eau. On n'a pas d'estimation de la concentration par DNPA pour les micelles sans alcane, mais les concentrations que l'on peut estimer par absorption d'ultraviolets sont voisines pour les deux échantillons (10% plus faible pour le cas avec du cyclohexane).

Avec du toluène comme solvant organique

Nous avons observé une microémulsion de toluène dans l'eau stabilisée par des copolymères 370/580. Nous n'avons pas utilisé différents contrastes, et le but de ces mesures de DNPA n'était pas d'étudier la structure de ces micelles en détail mais simplement de voir si les objets formés avec ce solvant plutôt que du cyclohexane étaient de même nature. On peut supposer que la phase aqueuse contient effectivement du toluène car ce copolymère se solubilise très mal dans l'eau sans toluène. Comme on peut le voir sur la figure 5.14 le signal diffusé ressemble beaucoup à celui des micelles obtenues avec du cyclohexane. La densité de longueur de diffusion du toluène ($0.94 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) est très proche de celle du PtBS ($0.75 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) et on peut décrire assez bien l'intensité diffusée avec notre modèle de micelles sphériques pour un solvant diffusant comme le PtBS. On trouve des caractéristiques très proches de celles des micelles contenant du cyclohexane (cf. tableau 5.1).

5.6.2 Taux de charge du bloc polyélectrolyte

Nous avons également étudié des microémulsions formées avec le copolymère 8.5/150 et elles présentent aussi une diffusion plus intense dans le cas où le cyclohexane diffuse comme le PtBS que dans le cas où le cyclohexane diffuse comme l'eau. La diffusion suggère que l'on est en présence de micelles de faible rayon mais on ne peut pas ajuster correctement les données des deux contrastes avec les mêmes paramètres. Cela indique que les objets formés ne sont pas décrits correctement par notre modèle de micelle sphérique. Il apparaît cependant que ces données peuvent être décrites par des micelles sphériques dont le cœur contiendrait davantage de maillons et dont la couronne diffuserait moins, comme ce serait le cas si une partie des maillons du bloc polyélectrolyte étaient adsorbés sur (voire contenus dans) le cœur. Le copolymère 8.5/150 étant faiblement sulfoné ($f = 0.51$) et comme les maillons de son bloc polyélectrolyte s'adsorbent à la surface lors de l'étude de monocouches à la surface de l'eau (cf. chapitre 3) cette hypothèse nous semble plau-

sible.

Afin de pousser cette idée plus loin nous avons modifié les programmes calculant les intensités diffusées par nos micelles sphériques en y intégrant un nouveau paramètre : la fraction x_{ads} des maillons du bloc polyélectrolyte qui se trouve en fait dans le cœur. Comme nous le montrons sur la figure 5.15 les données sont bien ajustées par des micelles sphériques de rayons $R_c = 38 \text{ \AA}$ et $R = 150 \text{ \AA}$ constituées de 14 copolymères dont 50% des maillons du bloc polyélectrolyte seraient contenus dans le cœur. Ce modèle contient un nouveau paramètre (x_{ads}) et remet en cause le choix de l'exposant $\alpha = -2$ pour le profil de densité de la couronne. Ainsi il est probable que d'autres jeux de paramètres (et d'autres conformations) permettent un aussi bon ajustement des données. Cependant la taille du cœur est une estimation qui paraît assez fiable, et le résultat que nous obtenons indique qu'il y a certainement des maillons du bloc hydrophile contenus dans le cœur ou adsorbés à sa surface.

Le copolymère 816/595_d est assez particulier car c'est celui qui possède le bloc hydrophobe le plus gros et son bloc polyélectrolyte est à peine sulfoné. Il est assez difficile de fabriquer une microémulsion avec ce copolymère mais on obtient tout de même une intensité diffusée significative lorsque le cyclohexane diffuse comme le PtBS. Comme on peut le voir sur la figure 5.24 le signal diffusé ne présente pas tout à fait la même allure que pour les autres microémulsions, et il semble que s'il s'agit de micelles sphériques leur rayon doit être très élevé, de sorte que les variations caractéristiques du signal se situent à des valeurs de q inférieures à celles de nos mesures. Cependant les particularités de ce copolymère le rendent susceptible de ne pas adopter le même type de structure que les autres. Pour l'échantillon fabriqué avec du cyclohexane diffusant comme l'eau aucun signal n'est mesuré, ce qui indique que la fraction volumique d'alcane dans les objets formés est importante.

5.7 Evolution au cours du temps

Les microémulsions formées gardent le même aspect pendant plusieurs mois et semblent extrêmement stables. Néanmoins, comme les assemblées de copolymères peuvent avoir des temps de mise à l'équilibre très longs il nous a semblé utile d'étudier comment nos échantillons évoluent sur de longues périodes. Par ailleurs, certaines micelles ont semblé instables car elles évoluaient sur des périodes de quelques heures. Cette évolution des micelles pose également la question de la reproductibilité des microémulsions que nous avons formées.

Nous abordons ces différentes questions en examinant les cas des microémulsions ayant présenté une évolution sur de longues ou de courtes périodes de temps, et en comparant les caractéristiques de micelles formées avec les mêmes copolymères à différents moments.

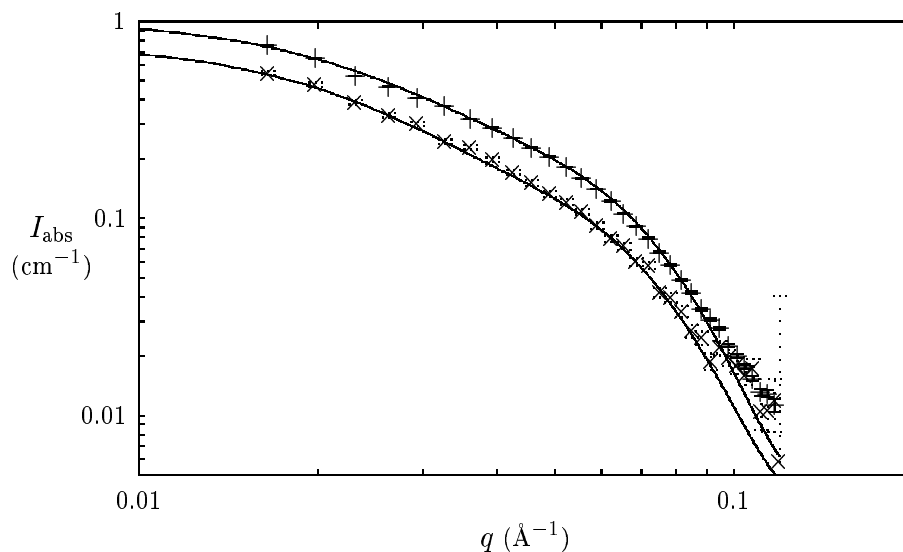


FIG. 5.15 – Micelles de copolymère 8.5/150. Les données avec le cyclohexane diffusant comme le PtBS (+) et le comme l'eau lourde (×) sont présentées avec les courbes calculées en utilisant un modèle de micelles sphérique avec une fraction des maillons du bloc polyélectrolyte contenus dans le cœur, puis convoluées par une gaussienne de largeur relative $\delta q/q = 0.15$.

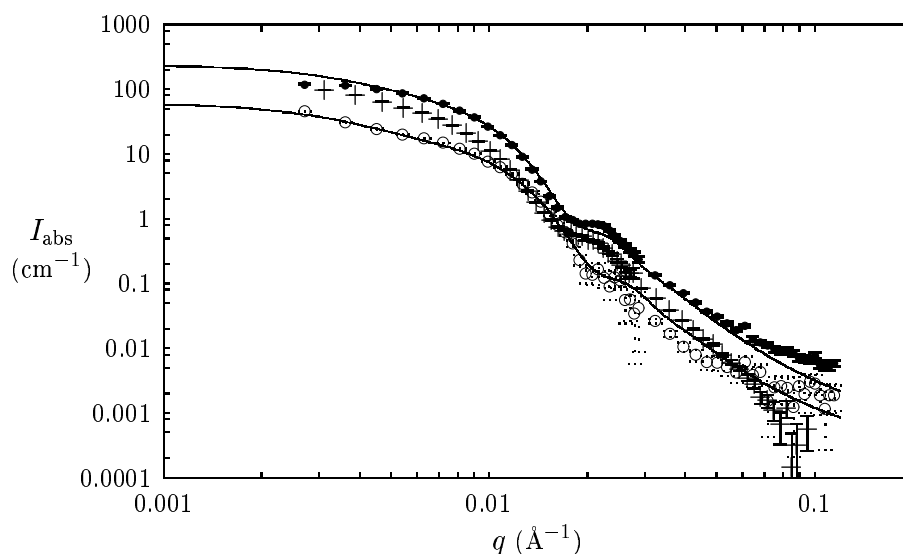


FIG. 5.16 – Evolution du signal diffusé par une microémulsion de cyclohexane diffusant comme le PtBS stabilisée par du copolymère 370/580. Les micelles étudiées lors d'une première expérience (+) ont perdu la quasi-totalité de leur alcane pendant le mois que la microémulsion a passé seule dans sa cellule en quartz (o). L'échantillon prélevé dans le tube à essai contenant la microémulsion, la mousse et l'alcane en excès après avoir passé un mois à 60°C (●) ne présente pas cette caractéristique.

5.7.1 Temps longs

La microémulsion de cyclohexane diffusant comme le PtBS stabilisée par le copolymère 370/580 dont nous avons présenté l'intensité diffusée (figure 5.10) et que nous avons caractérisée (en caractères gras dans le tableau 5.1) a été étudiée de nouveau par diffusion de neutrons un mois plus tard. Deux échantillons ont alors été étudiés : celui prélevé lors de la première expérience de DNPA et qui était depuis resté dans la cellule en quartz à température ambiante, et un nouveau prélèvement effectué dans le tube à essai qui était resté dans l'étuve à 60°C. Leurs courbes de DNPA sont comparées sur la figure 5.16.

L'intensité diffusée par l'échantillon qui est resté un mois dans sa cellule en quartz contient une contribution constante supplémentaire que l'on interprète comme une diffusion incohérente. Il est en effet possible que l'échantillon ait été pollué par de l'eau légère car la fermeture de la cellule n'est pas parfaitement étanche. Une fois soustrait une constante de $7.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ l'intensité absolue est bien ajustée par le facteur de forme apparent de micelles contenant le même nombre de copolymères et à la même concentration que lors de la première expérience mais de nettement plus petite taille (cf. tableau 5.1). Cette diminution paraît donc être due à une perte de l'alcane contenu dans le cœur, qui ne semble alors pas contenir plus de 10% de cyclohexane.

Les mesures d'absorption d'ultraviolets montrent que la concentration en copolymère 370/580 a augmenté d'un facteur 2.8 dans le tube à essai au cours du mois passé dans l'étuve. La solubilisation du copolymère n'étant que partielle lors de la première expérience (et même après un mois à l'étuve) ce résultat n'a rien de surprenant. Les mesures de DNPA montrent que la concentration en micelles a effectivement augmenté mais d'un facteur 2.25 seulement. La taille moyenne des micelles a légèrement diminué ainsi que le nombre d'agrégation moyen (cf. tableau 5.1) mais comme le montre la mauvaise reproduction de l'oscillation située vers 0.02 \AA^{-1} la polydispersité n'est pas bien prise en compte. Une meilleure description des données est possible en considérant deux populations de micelles : la population initiale observée lors de la première expérience, accompagné de micelles plus petites. Comme nous l'avons mentionné précédemment la polydispersité est difficile à prendre en compte de manière exacte, et nous nous bornerons ici à constater que la distribution en taille des micelles semble plus large et que leur taille moyenne a légèrement diminué.

Il paraît en tout état de cause que les micelles observées un mois auparavant n'ont pas perdu d'alcane de manière significative, contrairement au cas où la microémulsion était restée seule dans sa cellule. Il semble que la non-étanchéité de la cellule et l'absence d'un volume d'alcane en excès au-dessus de la microémulsion aient joué un rôle déterminant dans la perte d'alcane.

5.7.2 Temps courts

Une évolution des micelles sur des échelles de temps plus courtes a été observé en fractionnant la prise de données de DNPA, les acquisitions étant séparées de quelques heures (entre 2 et 12 heures selon les cas). On a ainsi pu observer une diminution de la taille moyenne de micelles formées avec de l'heptanol ou auxquelles on a ajouté du sel et

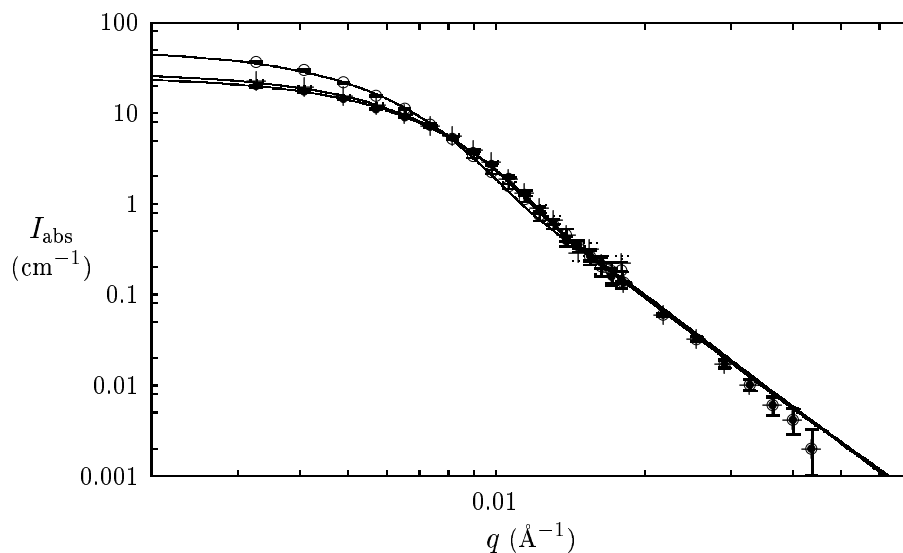


FIG. 5.17 – Evolution de micelles de copolymère 543/593_d au cours du temps. Les données prises avec les deux contrastes se superposent, indiquant qu'il n'y a pas d'alcane dans le cœur (les données présentées ici sont celles mesurées pour la solution préparée avec de l'alcane diffusant comme le PtBS). Le rayon du cœur diminue de 410 Å— (○) à 350 Å 6 heures plus tard (+) puis 340 Å encore 6 heures plus tard (●). Les données sont présentées avec le résultat des ajustements, calculés avec une convolution à $\delta q/q = 0.20$.

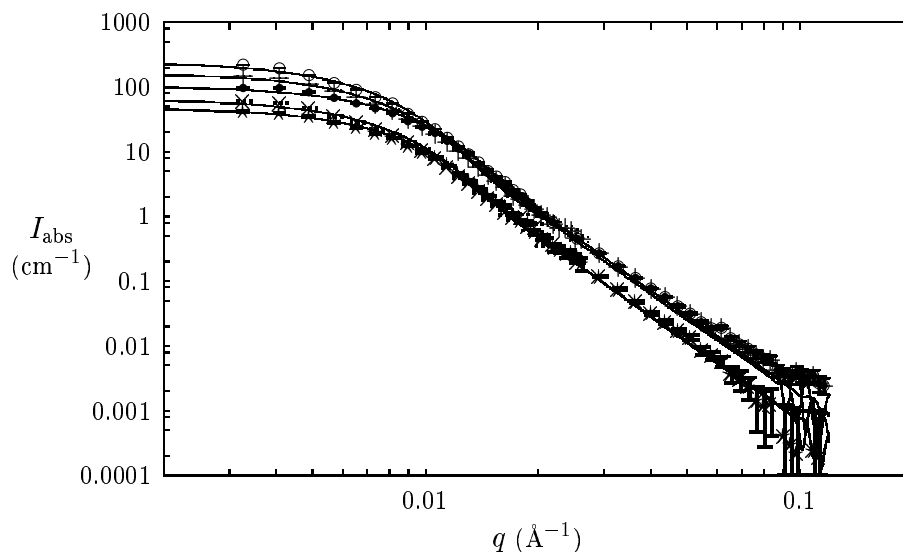


FIG. 5.18 – Evolution de micelles de copolymère 679/514_d au cours du temps. Les données correspondant aux deux contrastes sont présentées avec le résultat de leurs ajustement (convolution avec $\delta q/q = 0.20$) : une première acquisition avec le cyclohexane diffusant comme le PtBS (○), puis 6 heures plus tard (+) puis encore 6 heures plus tard (●), et avec le cyclohexane diffusant comme l'eau lourde (×) puis 12 heures plus tard (★).

de l'alcane (copolymère 370/580, cf. paragraphes 5.8.1 et 5.8.2). Nous avons observé une évolution semblable pour des micelles de copolymères deutérés, sans ajouter de sel ni de co-surfactant.

Le signal diffusé par les micelles de copolymères 543/593_d est identique pour les deux contrastes étudiés, ce qui indique qu'elles ne contiennent pas de cyclohexane. Comme on le voit sur la figure 5.17 ce signal évolue au cours du temps sur des durées de quelques heures. Les paramètres déterminés par ces ajustements ne figurent pas dans tableau 5.1 et nous les présentons ici. Le rayon du cœur peut ainsi être estimé $R_c = 410$ Å lors de la première acquisition, puis $R_c = 350$ Å lors de l'acquisition suivante 6 heures plus tard, puis $R_c = 340$ Å encore 6 heures après. Les micelles ne contenant pas d'alcane seul le produit pc est estimable lors de chaque acquisition, et celui-ci décroît également, passant de 220 mg/mL à 122 mg/mL puis 110 mg/mL. En supposant que la concentration n'évolue pas au cours du temps, cette décroissance semble être due à une diminution du nombre de copolymères par micelle.

Les micelles de copolymères 679/514_d évoluent également au cours du temps mais contiennent du cyclohexane, comme le montrent les intensités diffusées par les microémulsions préparées avec les deux mélanges de cyclohexane présentées sur la figure 5.18 (ces résultats ne figurent pas dans le tableau 5.1). Le rayon du cœur passe de 320 à 300 puis 260 Å (les acquisitions étant espacées de 6 heures) pour le cas où l'alcane diffuse comme le PtBS, et de 290 à 290 (stable) puis 270 Å pour le cas où l'alcane diffuse comme l'eau. Cette évolution rend délicate la combinaison des estimations de c/p et pc que l'on obtient pour les différentes indications car rien ne garantit que les microémulsions correspondant aux deux contrastes évoluent à l'identique. On peut cependant estimer que l'aire par chaîne est de l'ordre de 3100 Å²/molécule et que le cœur est composé à 40% environ de cyclohexane.

5.7.3 Reproductibilité

Au cours de nos expériences nous avons été amenés à répéter la fabrication de certaines microémulsions afin de disposer de nouveaux échantillons pour des mesures de DNPA. Ces mesures ont révélé que les microémulsions n'étaient pas toujours reproduites à l'identique.

Le copolymère 370/580 se présente sous forme de granules assez grossiers (cf. chapitre 2). Nous avons utilisé ces granules tels quels lors de la fabrication des premières microémulsions (celle donnée en caractères gras dans le tableau 5.1, et son évolution sur un mois dans un tube conservé à l'étuve ou dans la cellule en quartz). Par la suite ces granules ont été broyés en une poudre plus fine et homogène qui se dissout plus facilement. Les microémulsions sont alors obtenues plus rapidement que les précédentes mais n'ont pas exactement les mêmes caractéristiques. Les nouvelles micelles ainsi formées ont un cœur plus petit et contiennent proportionnellement moins d'alcane comme le montrent les résultats reportés dans le tableau 5.1.

Cette microémulsion a par la suite été de nouveau agitée et maintenue à l'étuve pendant un mois avant d'être de nouveau étudiée par DNPA. Cela a eu pour effet de grossir les micelles et d'y incorporer davantage d'alcane (cf. tableau 5.1).

Les nouvelles microémulsions fabriquées avec le copolymère 131/764, à l'occasion de l'étude de l'effet de la salinité, ont également présenté des caractéristiques légèrement différentes, reportées dans le tableau 5.1. Ces nouvelles micelles sont plus petites mais l'aire moléculaire est peu modifiée et la teneur en alcane du cœur est du même ordre que précédemment.

Les nouvelles micelles fabriquées avec le copolymère 63/356 sont en revanche très différentes de celles obtenues et décrites précédemment car elles ne contiennent pas d'alcane (il s'agit de celles fabriquées pour étudier l'effet de la salinité). En effet, l'intensité diffusée se superpose bien (avec un facteur multiplicatif global pour rendre compte d'une différence de concentration) avec celle mesurée pour une solution de micelles sans alcane. De plus, ce nouvel échantillon a été fait avec les deux contrastes (alcane diffusant comme l'eau ou comme le PtBS) et les intensités diffusées sont identiques dans les deux cas, confirmant l'absence de cyclohexane dans la phase aqueuse.

Ces différents échantillons ont été fabriqués de manière tout à fait semblable : les mêmes quantités d'eau, d'alcane et de copolymères ont été utilisés et les temps d'agitation et de stockage à l'étuve sont du même ordre (quelques heures d'agitation et deux jours à l'étuve). Les premières microémulsions ont été agitées un peu plus longtemps que les échantillons fabriqués pour la deuxième série d'expériences (2h30 contre 1h30) et ces derniers ont subi une dilution avant d'être étudiés par DNPA (cf. l'étude de la salinité que nous présentons un peu plus loin). Ces différences semblent minimales en regard des écarts mesurés dans les structures des objets formés.

5.8 Modification de la structure des micelles

Nous avons étudié l'effet d'un ajout de sel ou de co-tensioactif sur la structure des micelles de nos microémulsions.

5.8.1 Effet du sel

La force ionique de la solution aqueuse est un paramètre qui permet de contrôler la configuration adoptée par les chaînes polyélectrolytes et semble donc un moyen de modifier les propriétés des microémulsions. Afin d'étudier cet aspect nous avons préparé des microémulsions de copolymères 63/356, 131/764 et 370/580 (selon la méthode décrite au début de ce chapitre) que nous avons ensuite diluées dans de l'eau pure, ou dans de l'eau plus ou moins salée (NaCl). Pour chaque copolymère nous avons donc pu comparer des microémulsions de concentrations identiques en copolymères et contenant aux alentours de 0.1 et 1 mol/L d'ions Na^+ et Cl^- . Nous avons fabriqué ces microémulsions avec du cyclohexane diffusant comme le PtBS uniquement.

Un effet du sel est attendu pour des concentrations supérieures à la concentration intrinsèque de la couronne des micelles. Pour les micelles que nous avons formées cette concentration est de l'ordre de 0.05 mol/L sans tenir compte de la condensation des

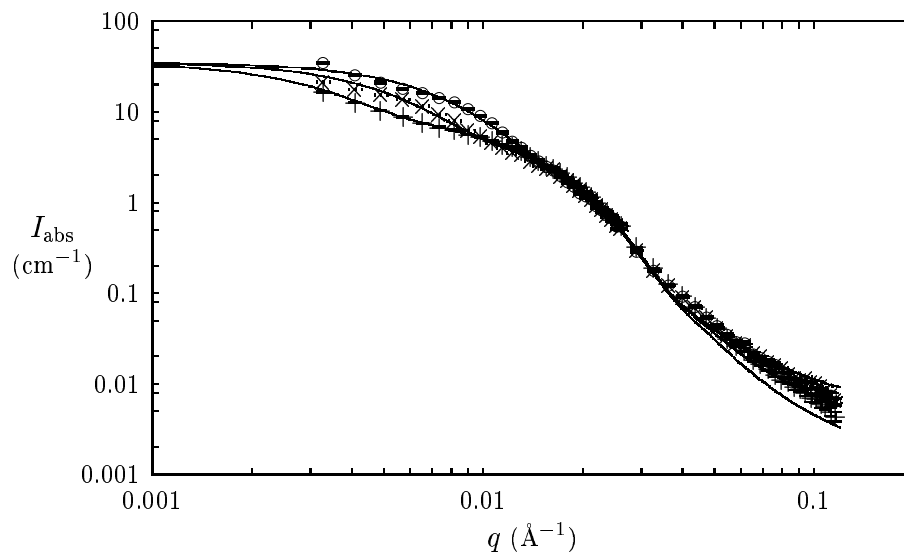


FIG. 5.19 – Evolution de la couronne de micelles de copolymère 131/764 en fonction de la salinité. Les intensité diffusées en absence de sel (+), à 0.11 mol/L de NaCl (\times) et à 1.11 mol/L de NaCl (\circ) sont présentées avec les intensités calculées (trait fin) en ajustant les paramètres structuraux de micelles sphériques.

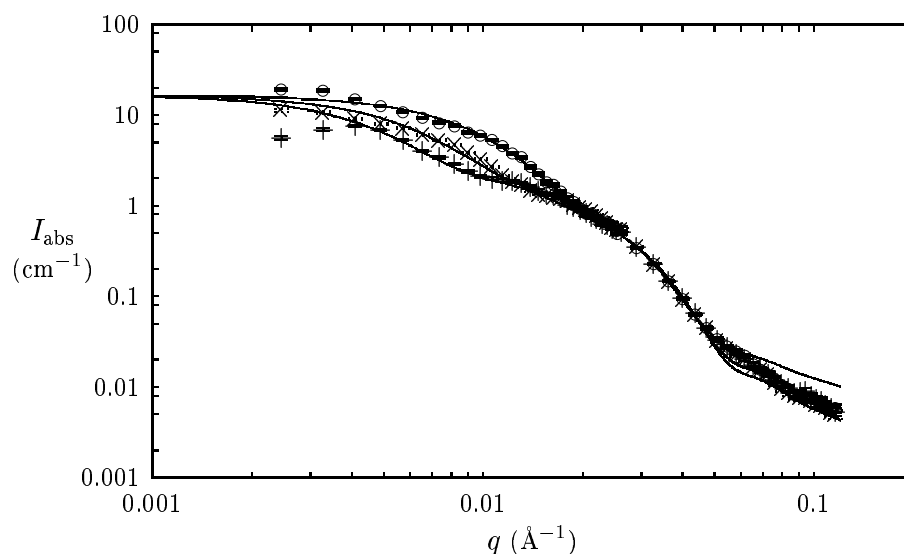


FIG. 5.20 – Evolution de la couronne de micelles de copolymère 63/356 (sans alcane dans le cœur) en fonction de la salinité. Les intensité diffusées en absence de sel (+), à 0.11 mol/L de NaCl (\times) et à 1.06 mol/L de NaCl (\circ) sont présentées avec les intensités calculées (trait fin) en ajustant les paramètres structuraux de micelles sphériques.

contre-ions. Les concentrations en sel que nous avons étudiées sont au-dessus de ce seuil.

Effet sur la couronne des micelles

Pour toutes les micelles que nous avons observées, le sel a un effet mesurable sur la structure de la couronne. Pour les micelles constituées de copolymères 131/764 le rayon de la micelle passe décroît quand la salinité augmente, mais les autres paramètres de la micelles sont inchangés (cf. tableau 5.1). Les intensités diffusées par ces micelles sont présentées sur la figure 5.19 avec leurs ajustements.

Les micelles de copolymères 63/356 que nous avons étudiées en présence de sel ne contiennent pas d'alcane. Elles aussi ont une couronne qui se contracte en présence de sel sans que le reste de le cœur soit affecté. Les intensités diffusées par ces micelles sont présentées sur la figure 5.20 avec leurs ajustements.

Pour les micelles de copolymère 370/580 on observe également une contraction de la couronne lorsque l'on augmente la salinité, et cet effet s'accompagne d'une augmentation de la taille du cœur et du nombre d'agrégation, comme le montrent les résultats que nous avons reportés dans le tableau 5.1. Les intensités mesurées pour ces échantillons sont représentées sur la figure 5.21 avec leurs ajustements.

Pour tous ces ajustements on a gardé un exposant $\alpha = -2$ pour le profil de densité de la couronne. Nous avons tenté d'améliorer la qualité de nos ajustements en changeant la valeur de cet exposant ou en décrivant la couronne par un modèle en deux régions : une zone interne qui ne serait pas modifiée par le sel et garderait un exposant $\alpha = -2$ et une zone externe qui aurait adopté un comportement de brosse neutre à cause des ions du sel. Ces modifications du modèle ont un effet limité sur la section efficace différentielle et nos données ne sont pas assez précises pour que la qualité de l'ajustement s'en ressente de manière significative.

Dans le calcul de l'intensité diffusée, la diminution de la longueur des bâtons chargés augmente l'intensité diffusée à grand q , ce qui est parfois en désaccord avec les données. Cet effet est corrigé en considérant que les bâtons ainsi contractés ont une dimension latérale significative et qu'ils se modélisent par des cylindres de rayon R_b supérieurs à 10 Å. L'intensité diffusée à grand q s'en trouve globalement réduite et se situe dans la même gamme de valeurs qu'en absence de sel.

Pour le copolymère 63/356 on remarque une oscillation à petit vecteur de diffusion qui n'est pas correctement décrite par le calcul et qui est certainement due au facteur de structure discuté précédemment. Cette oscillation disparaît en présence de sel, indiquant qu'elle résulte probablement d'interactions entre les objets chargés qui sont écrantées par les ions supplémentaires apportés par le sel.

Effet sur l'ensemble de la structure

Les micelles de copolymère 370/580 se réorganisent en présence de sel pour former des objets impliquant un plus grand nombre de copolymères. Il est intéressant de noter

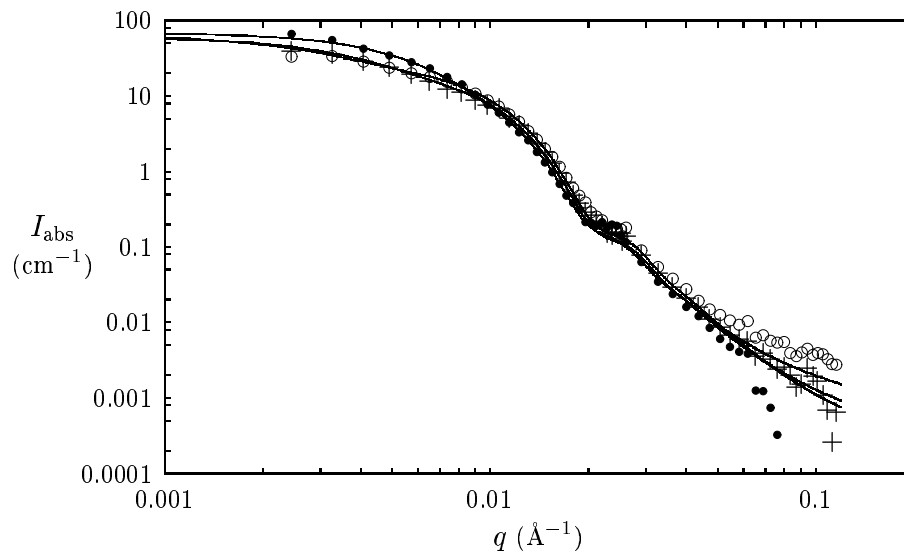


FIG. 5.21 – Evolution des micelles de copolymère 370/580 en fonction de la salinité : en absence de sel (\circ), à 0.11 mol/L de NaCl (+) et à 1.06 mol/L de NaCl (\bullet). Les barres d'erreur des données ont été supprimées afin de rendre l'évolution du signal diffusé plus lisible.

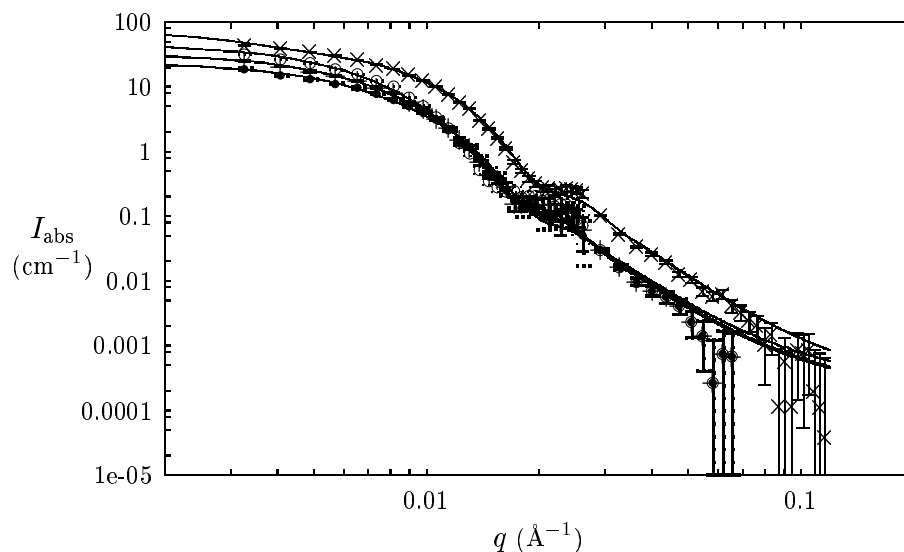


FIG. 5.22 – Evolution de micelles de copolymère 370/580 mise en présence de sel avec un apport d'alcane et une agitation du tube à essai. La diffusion par la microémulsion sans sel (\times) indique la présence de micelles à $R_c = 240$ Å. En présence de sel (1.09 mol/L) les micelles ont un plus gros cœur et évoluent au cours du temps : $R_c = 285$ Å (\circ) puis 265 Å 12 heures plus tard (+) puis 245 Å encore 2 heures plus tard (\bullet). Les courbes représentent les ajustements de ces différentes diffusions expérimentales par notre modèle de micelles sphériques.

que cette évolution se fait en diluant la microémulsion dans de l'eau salée, sans apporter de copolymères supplémentaire ni d'alcane et sans agiter particulièrement l'échantillon.

Nous avons également cherché à étudier l'effet du sel lorsque le système dispose d'alcane supplémentaire pour se réorganiser et former de nouvelles micelles. Nous avons pour cela mélangé 0.5 ml d'une microémulsion de copolymère 370/580 à 0.5 ml d'eau salée puis avons ajouté 0.3 ml de cyclohexane diffusant comme le PtBS (le même cyclohexane que celui utilisé pour fabriquer la microémulsion de départ). La phase aqueuse contient alors 1.09 mol/L de NaCl. Le tube a ensuite été agité pendant 15 minutes, puis centrifugé pour séparer plus rapidement la microémulsion, la mousse nouvellement formée et le cyclohexane en excès. Les mesures d'absorption d'ultraviolets montrent que la moitié des copolymères ont quitté la microémulsion au cours de l'agitation en présence d'alcane.

Au cours de cette opération les micelles ont nettement grossi et sont instables, leur taille diminuant au fil des heures. Comme on ne dispose que d'un seul contraste il est difficile d'estimer p et c avec précision. Néanmoins il semble clair qu'à concentration constante le nombre de copolymères dans chaque micelle diminue également au cours du temps. Les courbes de DNPA de ces microémulsions sont présentées sur la figure 5.22 avec leurs ajustements.

L'aire moléculaire et la fraction volumique d'alcane sont également augmentées par l'apport de sel accompagné d'alcane et d'une agitation supplémentaire, puis décroissent également au cours du temps.

Ainsi sur des micelles formées avec le copolymère 370/580 le sel a un effet sur l'ensemble de la structure : la couronne se contracte et le cœur gonfle. Ce gonflement du cœur est plus important si l'ajout de sel est accompagné d'un apport d'alcane supplémentaire dans le tube à essai et d'une agitation mécanique. L'augmentation du rayon du cœur des micelles est alors plus importante mais celui-ci décroît lentement sur une durée de l'ordre de la journée.

5.8.2 Ajout d'un co-tensioactif

Nous avons également cherché à déterminer l'effet que peut avoir un tensioactif de plus petite taille sur les structures formées par les copolymères. Pour jouer ce rôle de co-tensioactif nous avons choisi de l'heptanol, qui est un des alcools les plus légers à ne pas être soluble dans l'eau. Nous avons tout d'abord regardé s'il pouvait à lui seul stabiliser des gouttelettes de cyclohexane dans l'eau comme le font nos copolymères. Pour cela nous avons mélangé quelques gouttes d'heptanol, 3 mL d'eau lourde et 2 mL de cyclohexane (le mélange diffusant les neutrons comme le PtBS) dans un tube à essai que nous avons agité mécaniquement pendant une quinzaine de minutes. Les phases se séparent ensuite rapidement et on observe un excès d'alcane, un très faible volume d'une mousse assez fine et une phase aqueuse qui diffuse assez fortement la lumière. En quelques minutes la mousse a totalement disparu et la phase aqueuse ne diffuse plus la lumière.

Nous avons ajouté quelques gouttes d'heptanol à dans des tubes à essai contenant des microémulsions de copolymères 370/580, 816/595_d, 543/593_d et 679/514_d en présence de

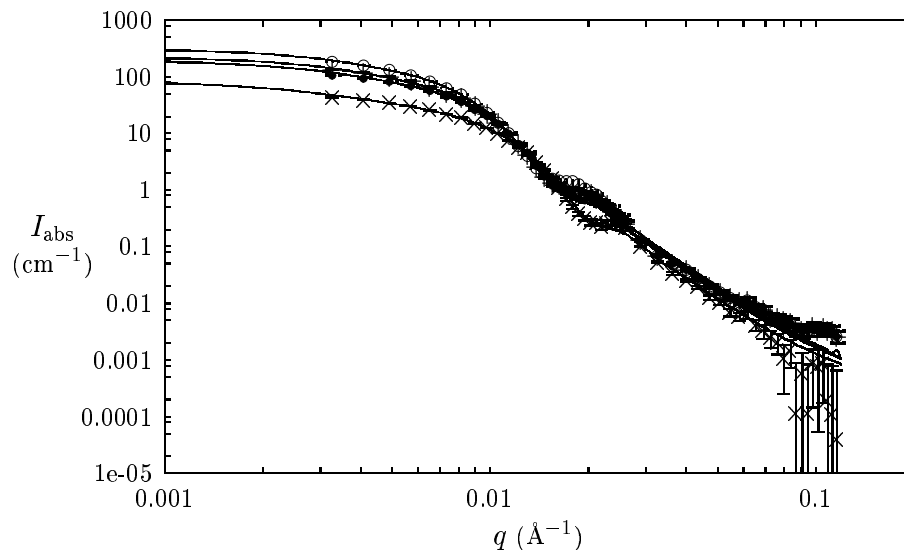


FIG. 5.23 – Effet de l'heptanol sur des micelles de copolymère 370/580 contenant de l'alcane diffusant comme le PtBS. Les micelles fabriquées sans heptanol (\times) ont un cœur de rayon $R_c = 240$ Å et semblent stables sur des durées de l'ordre de 24 heures, tandis que les micelles obtenues après avoir ajouté de l'heptanol ont un cœur qui diminue d'une acquisition à la suivante : $R_c = 320$ Å (\circ) puis 300 Å ($+$) puis 290 Å (\bullet).

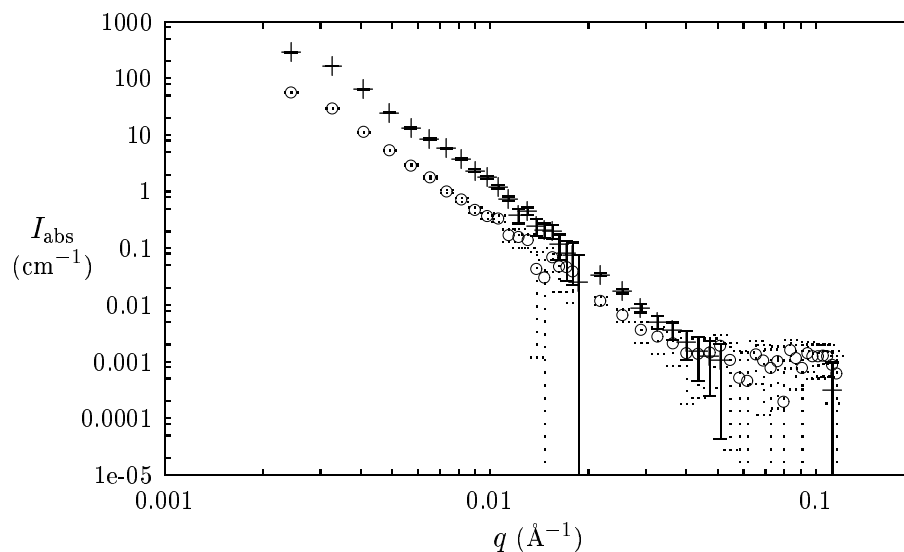


FIG. 5.24 – Intensités diffusées par des microémulsions de cyclohexane dans l'eau stabilisées par des copolymères 816/595_d avec (+) et sans (\circ) heptanol ajouté. Aucune structure n'est visible sur ces courbes, les objets sont manifestement trop grands pour que l'on puisse déterminer leur taille avec des mesures de diffusion dans cette gamme de q .

leur mousse et de l'alcane en excès. Ces tubes ont ensuite été agités de nouveau. La dissolution des copolymères deutérés semble être favorisée par la présence de l'heptanol. Ces échantillons ont ensuite été étudiés par DNPA. Pour la microémulsion stabilisée par le copolymère 370/580 on ne dispose que du contraste où le cyclohexane diffuse comme le PtBS, pour les microémulsions de copolymères deutérés on dispose des deux contrastes. Les données ont été ajustées en utilisant le même modèle de micelles sphériques que précédemment, en négligeant la diffusion par les molécules d'heptanol.

Les micelles de copolymère 370/580 semblent plus grosses avec de l'heptanol que sans, et leur rayon de cœur décroît au cours du temps, d'une acquisition à la suivante (cf. tableau 5.1). Les autres paramètres ne semblent pas évoluer au cours du temps. L'heptanol a ainsi largement augmenté l'aire par chaîne et la fraction d'alcane dans le cœur, mais ces paramètres diminuent au cours du temps.

En ce qui concerne l'effet sur le cœur des micelles de copolymère 370/580 l'ajout l'heptanol est donc comparable à l'ajout de sel suivi d'agitation en présence d'alcane. Cependant le nombre d'agrégation est plus élevé et ne semble pas décroître en présence d'heptanol. Dans les deux cas l'évolution des micelles dans le temps fait que l'on ne connaît pas leur structure directement après leur formation, mais seulement quelques heures plus tard lors de la première acquisition de DNPA.

Comme en absence d'heptanol, la microémulsion de copolymère 816/595_d ne présente pas de signal mesurable pour le cas où le cyclohexane diffuse comme l'eau. L'intensité mesurée pour l'autre contraste a la même allure que celle mesuré pour la microémulsion sans heptanol. Comme on peut le voir sur la figure 5.24 les deux courbes ne diffèrent que d'un facteur multiplicatif global. Ce facteur est de l'ordre de 3.2, ce qui est en accord avec les mesures d'absorptions d'ultraviolets effectuées sur ces échantillons. Il est donc difficile de dire si l'heptanol ajouté a une influence sur la structure des objets formés par le copolymère en phase aqueuse.

Les micelles de copolymères 543/593_d et 679/514_d formées en présence d'heptanol semblent stables, aucune évolution n'étant décelée d'une acquisition à la suivante. Les intensités diffusées par ces microémulsions avec les deux contrastes sont présentées sur les figures 5.25 et 5.26. Cette stabilité est d'autant plus remarquable que les micelles de ces copolymères fabriquées sans heptanol évoluaient dans le temps (cf. paragraphe 5.7) et que l'heptanol a de ce point de vue l'effet inverse sur les micelles de copolymère 370/580.

Les caractéristiques des micelles de copolymère 543/593_d formées en présence d'heptanol sont dans le tableau 5.1. Il semble que la présence d'heptanol ait favorisé la formation de la microémulsion car les micelles formées avec ce copolymère sans co-tensioactif ne contenaient pas d'alcane. Ces micelles sont les plus grosses que nous ayons observées et caractérisées lors de nos expériences.

Les micelles de copolymère 679/514_d formées en présence d'heptanol sont également assez grosses (cf. tableau 5.1). Notons cependant que ce copolymère a un taux de sulfonation supérieur à 1 (cf. chapitre 2) et qu'il est donc possible que des maillons de PtBS aient été sulfonés. Bien que de tels maillons demeurent hydrophobes, il semble envisageable qu'une partie des blocs de PtBS ne soient pas dans le cœur.

Ainsi les micelles obtenues avec l'heptanol sont plus grosses que celles fabriquées sans

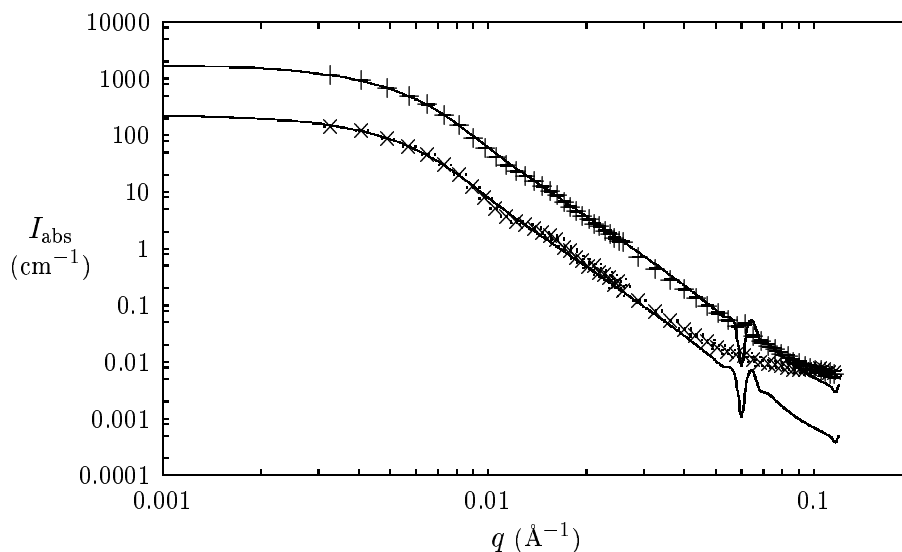


FIG. 5.25 – Micelles de copolymère 543/593_d avec de l'heptanol. Les données avec le cyclohexane diffusant comme le PtBS (+) et comme l'eau lourde (×) sont présentées avec leurs ajustements, la largeur relative de la gaussienne de convolution est $\delta q/q = 0.23$. Les données pour lesquelles le cyclohexane diffuse comme l'eau lourde (×) semblent avoir un bruit de fond constant (estimé à $7 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) qui pourrait être dû à une pollution par de l'eau légère. Les oscillations à grands q des courbes calculées sont un artéfact de la convolution.

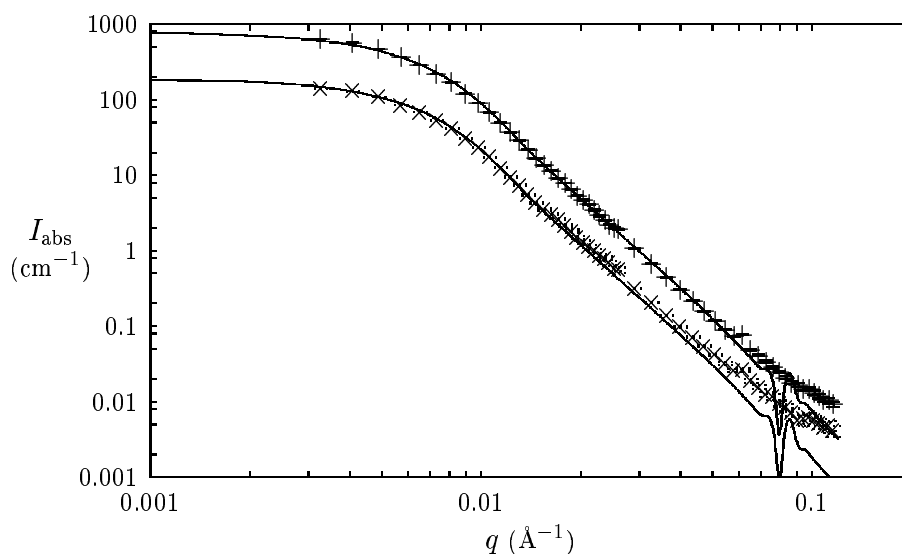


FIG. 5.26 – Micelles de copolymère 679/514_d avec de l'heptanol. Les données avec le cyclohexane diffusant comme le PtBS (+) et comme l'eau lourde (×) sont présentées avec leurs ajustements, la largeur relative de la gaussienne de convolution est $\delta q/q = 0.23$. Les oscillations à grands q des courbes calculées sont un artéfact de la convolution.

co-tensioactif que l'on a pu observer. Cependant le caractère instable de ces dernières ne permet pas de se prononcer sur la possibilité que cette augmentation de taille soit directement imputable à l'heptanol (comme cela semble être le cas pour les micelles de copolymère 370/580). Il semblerait plutôt que cette augmentation du rayon résulte de la stabilisation des micelles, qui elle-même est due à la présence du co-tensioactif.

5.9 Discussion

L'ensemble des résultats obtenus permet une discussion plus approfondie de la structure des micelles. Le comportement des chaînes chargées peut être comparé à d'autres résultats expérimentaux et théoriques. Nous tentons également de comprendre quelle est la structure interne du cœur des micelles et quels paramètres de la composition des copolymères sont déterminants pour caractériser les micelles formées.

5.9.1 La couronne chargée

En absence de sel les chaînes polyélectrolytes sont très étirées. On constate notamment qu'elles sont nettement plus étirées que dans les brosses planes osmotiques que l'on a pu observer au chapitre 3 (les brosses osmotiques du copolymère 63/356 avaient un profil gaussien dont la largeur valait environ la moitié de l'épaisseur de la couronne des micelles). La densité de la couronne des micelles décroît fortement quand on s'éloigne du cœur et la situation ne se compare pas directement au cas d'une monocouche. On remarque cependant que pour les copolymères les plus longs on obtient des densités élevées près du cœur, bien au-delà des densités auxquelles la monocouche à l'interface eau-air sature en pression et perd des copolymères.

Le rapport L/N_2a indique un étirement de l'ordre de 60% de l'étirement maximal pour les copolymères 63/356 et 370/580, et de l'ordre de 45% pour le copolymère 131/764. Ces valeurs sont en bon accord avec d'autres résultats expérimentaux pour des micelles de copolymères diblocs chargés^{64,66} (sans solvant organique) et avec de récents résultats de simulations de Monte-Carlo⁵⁹ qui donnent un étirement relatif de 60% pour des chaînes totalement chargées.

Même si l'on ne dispose que de deux concentrations différentes en sel (sans compter le cas à concentration nulle) il paraît intéressant de comparer nos mesures sur la contraction de la couronne chargée avec des calculs théoriques (cf. chapitre 1). La plupart de ces calculs sont faits pour des situations où le cœur est extrêmement petit voire ponctuel (étoiles polyélectrolytes). On peut supposer que les ions du sel n'affectent quasiment pas l'intérieur de la brosse et que la contraction concerne principalement la périphérie de la couronne. Ainsi, que l'on ait un cœur hydrophobe ou que les chaînes chargées soient reliées en un point central, la contraction de la couronne devrait être la même. La réduction du rayon extérieur de la micelle devrait donc être semblable à celle du rayon d'une étoile polyélectrolyte, et pour comparer nos résultats aux calculs il semble nécessaire

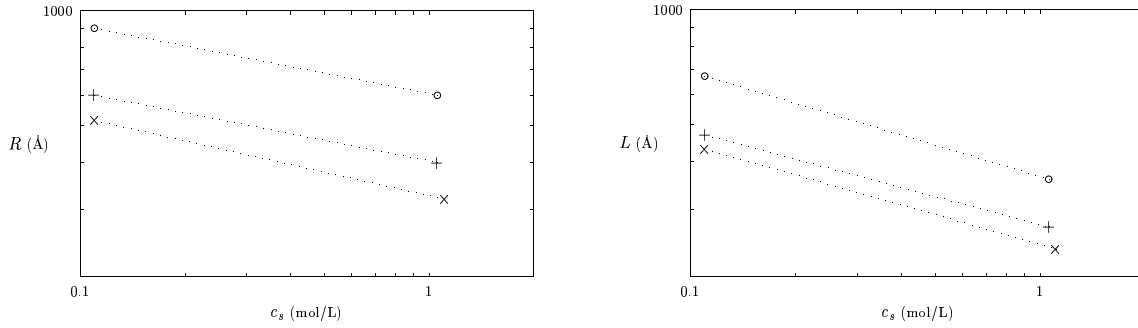


FIG. 5.27 – Effet du sel sur la couronne des micelles de copolymères 63/356 (\times), 131/764 ($+$) et 370/580 (\circ).

de considérer les variations de R avec la salinité.

La loi de puissance $R \propto c_s^{\xi_s}$ compatible avec les données a un exposant $\xi_s = -0.18$ pour les micelles de copolymère 131/764, $\xi_s = -0.21$ pour les micelles de copolymère 63/356, et $\xi_s = -0.18$ pour celle du copolymère 370/580 (cf. figure 5.27).

Ces valeurs sont donc proches de l'exposant $-1/5$ prédit théoriquement pour des étoiles polyélectrolytes.⁵⁵ Cela peut paraître étonnant pour les micelles de copolymères 370/580 dont le nombre de chaînes augmente avec la salinité. Dans cette situation un exposant plus faible est attendu^{70,71} car l'augmentation du nombre de chaînes par micelle augmente la densité de la couronne et limite sa contraction. Cependant dans notre cas le rayon du cœur des micelles augmente également et l'aire disponible par chaîne n'est pas affectée par l'augmentation de p .

Afin d'étudier la contraction des chaînes (plutôt que la variation du rayon extérieur des micelles) on peut regarder comment l'épaisseur de la couronne ($L = R - R_c$) varie avec la concentration en sel (cf. figure 5.27). Pour les micelles de copolymères 63/356, 131/764 et 370/580 on trouve alors des exposants qui valent respectivement -0.26 , -0.24 et -0.25 .

Géométriquement, la situation est équivalente à celle de polyélectrolytes greffés sur une sphère, et représente donc un cas intermédiaire entre des étoiles et des chaînes greffées sur un plan. Il semble alors naturel que l'exposant soit compris entre $-1/5$ (contraction de l'étoile) et $-1/3$ (contraction de la brosse plane).

5.9.2 Structure du cœur des micelles

Le bloc hydrophobe de nos copolymères est vitreux à température ambiante et aux températures de préparation des échantillons. Le cœur des micelles sans alcane ressemblent donc certainement davantage à un assemblage paquets vitreux (micelles dites “bunchy”¹⁵⁷) plutôt qu'à un fondu. Le fait que le cœur des micelles de copolymère 63/356 sans alcane n'évolue pas lorsque la couronne se contracte en présence de sel suggère en effet une structure figée.

Il est probable que le caractère vitreux des blocs hydrophobes ait un impact sur la structure du cœur des micelles contenant de l'alcane. En effet les différentes micelles ont une fraction volumique d'alcane dans leur cœur qui est proche des valeurs attendues pour la porosité d'un assemblage de paquets vitreux. Cela donne l'impression que la fraction volumique du cœur occupée par les maillons de PtBS est quasiment la même avec ou sans alcane. La taille du cœur des micelles de copolymère 63/356 est même très proche dans les deux cas, et le produit cp également, comme si le cœur était le même assemblage de paquets vitreux et contenait de l'eau ou du cyclohexane dans ces interstices.

L'évolution des micelles sur de longues périodes de temps et les écarts observés lorsque l'on tente de reproduire des microémulsions à l'identique indique que les micelles ne sont probablement pas à l'équilibre thermodynamiqueⁱⁱ. Il semble que le cœur des micelles a une structure qui évolue lentement, même si elle contient de l'alcane. Ainsi le cœur des micelles de copolymère 131/764 contenant du cyclohexane n'a pas davantage évolué en présence de sel que celui des micelles de copolymère 63/356 sans alcane. Cela suggère que le cœur n'est pas constitué de PtBS dissous dans de l'alcane mais possède une structure qui limite son évolution.

Des évolutions relativement rapides ont pourtant été observées. Il s'agit de copolymères de grandes tailles (les copolymères 370/580, 543/593_d et 679/514_d) qui forment des micelles dont le rayon est important mais décroît régulièrement, en perdant de l'alcane ou des copolymères ou les deux. Il semble ainsi possible de former de plus gros objets hors-équilibre qui vont évoluer en plusieurs heures vers une situation plus stable.

5.9.3 Impact de l'architecture du copolymère

Différentes micelles de copolymère 370/580 ont été observées. Leurs caractéristiques varient selon les situations considérées mais il semble qu'il existe pour ce copolymère une aire moléculaire "préférentielle", que l'on peut estimer à $2200 \pm 200 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$. En effet des micelles formées avec une aire moléculaire inférieure ont lentement évolué vers cette gamme de valeurs et celles formées avec des aires moléculaires plus grandes étaient instables et retrouvaient rapidement une aire moléculaire comparable.

Par ailleurs, les deux microémulsions fabriquées avec le copolymère 131/764 contenaient des micelles d'aires moléculaires proches : 1414 et 1520 $\text{\AA}^2/\text{molécule}$.

Il semble donc que l'aire moléculaire est une caractéristique des micelles qui est directement liée à la structure des copolymères utilisés. Il nous paraît alors intéressant de comparer les différentes aires moléculaires des micelles en fonction de la composition des copolymères.

Sur la figure 5.28 on a tracé les aires moléculaires des micelles en fonction des nombres de maillons des blocs hydrophile et hydrophobes des copolymères. Les micelles de copolymère 63/356 ainsi que celles des copolymères 543/593-*d* et 679/514_d stabilisées par de

ⁱⁱDe ce point de vue, l'appellation "microémulsion" peut sembler abusive. Nous avons initialement utilisé ce terme à cause de la taille des objets formés et de leur grande stabilité dans le temps. Il semble d'ailleurs que les objets formés évoluent sans que l'alcane soit relâché hors de la phase aqueuse. C'est pourquoi nous continuons d'utiliser cette appellation.

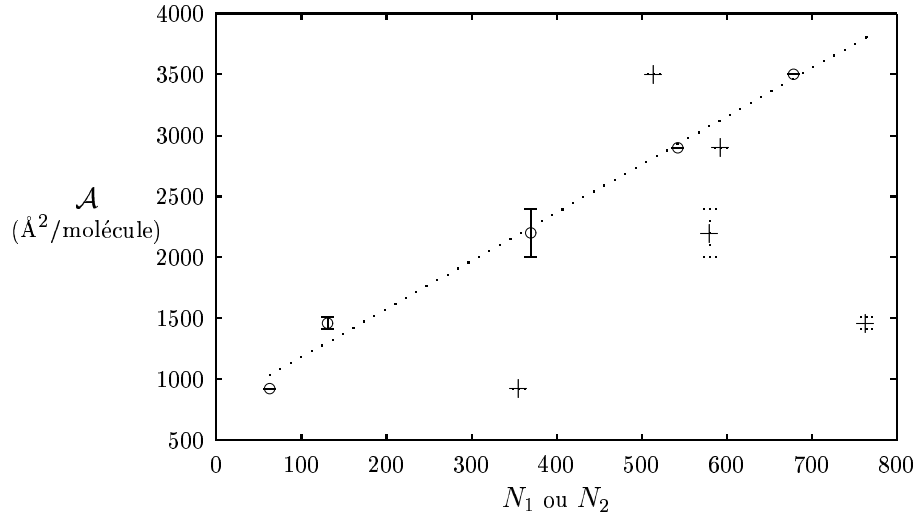


FIG. 5.28 – Aire par chaîne en fonction du nombre de maillons de PtBS des copolymères (○) et du nombre de maillons de leur bloc polyélectrolyte (+).

l'heptanol figurent également sur ce graphique. On constate que l'aire moléculaire dépend de façon très régulière du nombre de maillons de PtBS (N_1) et de façon assez chaotique du nombre de maillons du bloc polyélectrolyte (N_2).

La même remarque peut être faite pour le nombre d'agrégation et pour le rayon du cœur, qui augmentent régulièrement avec N_1 et varient de façon non-monotone en fonction de N_2 (même si l'on ne considère que les micelles sans heptanol). La symétrie des copolymères ne semble pas directement déterminante car les copolymères 63/356 et 131/764 sont de ce point de vue tout à fait semblables et forment des structures différentes. Il semble donc que les structures formées dépendent principalement du nombre de maillons du bloc hydrophobe des copolymères utilisés.

Les calculs effectués pour des micelles de copolymères neutres montrent que le nombre d'agrégation dépend peu de la taille du bloc hydrophile,¹⁶⁰ et suit approximativement une loi de puissance en fonction du nombre de maillons du bloc hydrophobe $p \propto N_1^{4/5}$. Pour des copolymères neutres dont le bloc hydrophobe est vitreux, il a été montré que la dépendance n'était pas la même et d'autres lois de puissance ont été proposées.¹⁵⁷ Il n'existe pas de résultat théorique pour un cas comme le notre, où des copolymères diblocs chargés ayant un bloc hydrophobe vitreux forment des micelles en incorporant de l'alcane. Cependant il semble que la structure de nos micelles dépend principalement de la taille du bloc hydrophobe, et nous représentons sur la figure 5.29 la variation de p en fonction de N_1 pour les microémulsions stabilisées par les copolymères 63/356, 131/764 et 370/580. L'ajustement par une loi de puissance donne $p \propto N_1^{0.81 \pm 0.06}$.

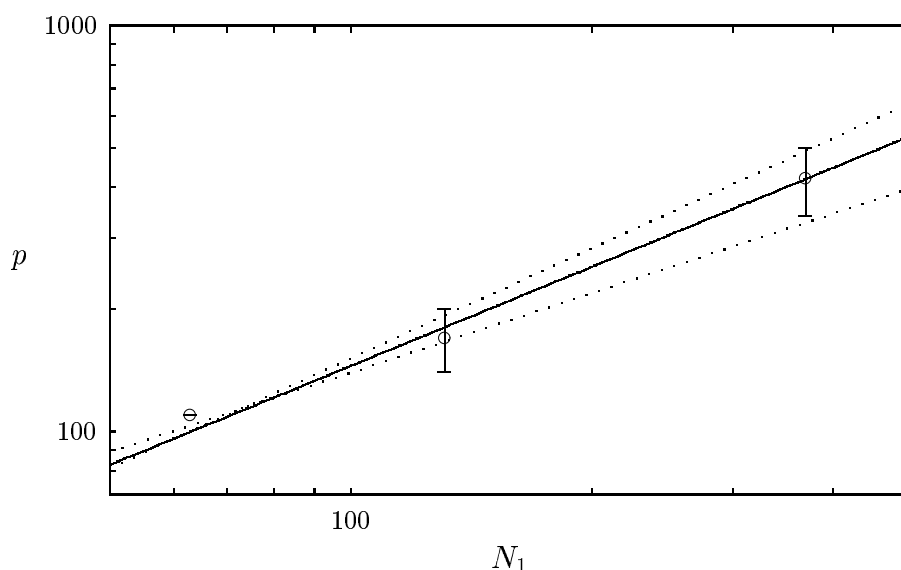


FIG. 5.29 – Nombre de copolymères par micelle en fonction de leur nombre de maillons de PtBS. La droite en trait continu correspond à une variation en $N_1^{0.81}$, les droites en pointillés correspondent à des exposants de 0.9 et 0.65.

5.10 Conclusions

Nous avons formé et observé des microémulsions d'huile (cyclohexane ou toluène) dans l'eau stabilisées par nos copolymères diblocs chargés. Au prix de nombreuses études et vérifications annexes (dont une partie est présentée dans le chapitre 2) nous avons pu caractériser la structure des micelles sphériques ainsi formées par des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles.

La plupart des copolymères dont nous disposons forment des micelles dont le cœur contient un volume d'alcane comparable au volume occupé par les maillons des blocs de PtBS. Les couronnes des micelles sont constituées de polyélectrolytes fortement étirés, semblables à des bâtons, et ressemblent donc aux couronnes observées pour de simples micelles sans alcane. Quelques cas particuliers ont été observés, comme par exemple les micelles formées de copolymères peu sulfonés, dont le cœur semble contenir des maillons des blocs hydrophiles.

Les objets formés sont généralement stables, à la fois à l'échelle des temps d'acquisition de données et sur des durées plus longues de l'ordre d'un mois. Il n'est cependant pas clair que ces objets soient à l'équilibre thermodynamique. Il semble notamment que le caractère vitreux des blocs hydrophobes ait un impact important sur les structures formées.

Les caractéristiques des micelles semblent dépendre principalement de la taille du bloc hydrophobe des copolymères. Il est cependant possible de modifier cette structure en jouant sur l'extension des chaînes chargées par un ajout de sel.

Il semble que le caractère vitreux des blocs hydrophobes limite la fabrication de mi-

celles ayant un plus grand cœur. De telles micelles présenteraient le double intérêt d'incorporer des quantités plus significatives de solvant dans la phase aqueuse et de contenir une brosse concave dont on pourrait ainsi étudier la structure. Il serait donc très instructif de fabriquer et de caractériser des micelles avec des copolymères dont le bloc hydrophobe est liquide à température ambiante, comme par exemple du poly(éthyl-éthylène).

Chapitre 6

Mousses liquides

Lors de la formation de microémulsions par le système eau/huile/copolymères diblocs chargés, une autre structure stable est apparue, ayant l’aspect d’une mousse. Cette phase supplémentaire ouvre des perspectives intéressantes, dans le prolongement de notre travail sur les microémulsions. On peut notamment s’interroger sur la structure microscopique de cette mousse et sur la possibilité de la modifier par ajout de sel. Nous avons amorcé une étude dans ce sens en procédant à quelques expériences sur les mousses obtenues avec nos copolymères. Une partie des résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus au cours du stage de Sigolène Lecuyer.¹⁶¹

Nous décrivons qualitativement la structure de ces mousses ainsi que celles de nouvelles mousses que nous avons formées pour cette étude et avons tenté de caractériser. L’effet du sel a également été abordé, ainsi que les propriétés mécaniques de la mousse qui nous ont semblé intéressantes. Précisons que notre manque d’expérience pour ce genre de système nous incite à une grande prudence quant aux conclusions que l’on pourrait tirer de ces premières observations.

6.1 Description et formation

Pour tous les copolymères que nous avons utilisés pour former des microémulsions (cf. chapitre 5) une mousse est apparue, et son aspect était à chaque fois assez semblable : il s’agit d’une mousse assez fine, qui se forme par sédimentation et crémage - éventuellement accélérés par centrifugation) - après avoir agité le tube à essai (la sédimentation a lieu en quelques dizaines de secondes tandis que le crémage peut durer des heures). La mousse semble généralement très polydisperse, certaines régions ayant un aspect assez homogène alors que d’autres présentent une structure (des “cellules”) observable à l’œil nu.

Ces mousses sont toutes d’une grande stabilité. Une fois le crémage terminé elles gardent le même aspect pendant plusieurs mois.

Notons que ces mousses ne semblent pas contenir de quantités significatives d’air. Il s’agit donc de mousses liquides, souvent appelées simplement “émulsions” par opposition aux mousses “classiques”¹⁶² qui sont composées de bulles d’air dans un liquide.

Nous avons prélevé au moyen d’une pipette Pasteur de petites quantités de ces mousses

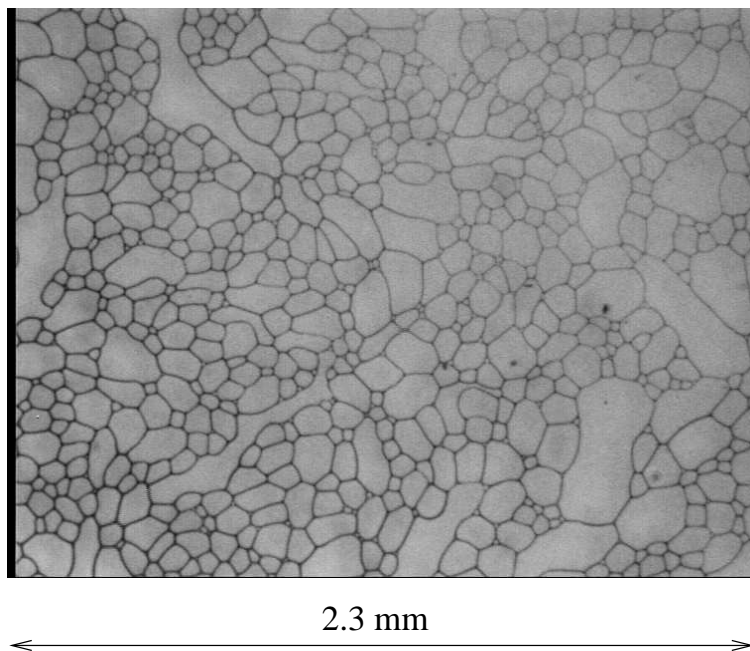


FIG. 6.1 – Mousse formée avec du copolymère 8.5/150, de l'eau et du cyclohexane, observée au microscope entre lame et lamelle.

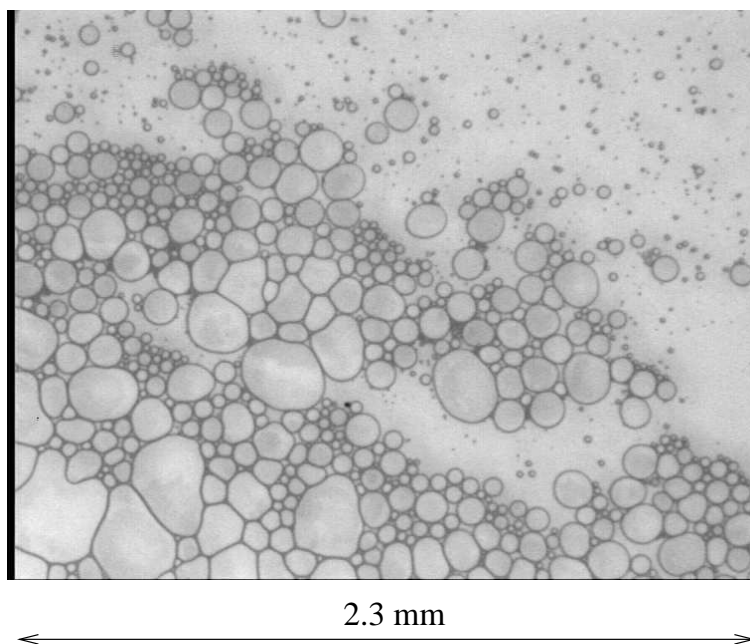


FIG. 6.2 – Mousse formée avec du copolymère 8.5/150, de l'eau et du cyclohexane, diluée dans une goutte d'eau et observée au microscope entre lame et lamelle.

dans les divers tubes à essais ayant servi à fabriquer les microémulsions étudiées au chapitre précédent. Nous avons placé ces échantillons de mousse entre une lame et une lamelle afin de les observer au microscope. Leur allure semble être la même quelque soit le copolymère utilisé et la figure 6.1 montre un exemple de ces observations au microscope. On constate que la mousse est effectivement assez polydisperse et que les cellules formées ont des tailles allant de quelques dizaines à quelques centaines de microns.

Nous avons également procédé en plaçant l'échantillon de mousse sur une goutte d'eau préalablement déposée sur la lame pour l'observation au microscope. Comme on le voit sur la figure 6.2 les cellules semblent se détacher les unes des autres pour former des gouttelettes indépendantes dans l'eau. Cela confirme les observations faites à l'œil nu, où l'on a l'impression que la mousse se forme à partir de gouttelettes séparées réunies au milieu du tube sous l'effet de la gravité.

Pour tous les échantillons que nous avons ainsi observé la dilution dans l'eau indique qu'il doit s'agir de gouttelettes d'eau ou d'huile dispersées dans l'eau (à l'exception des mousses des copolymères deutérés, qui n'ont pas été étudiées), et stabilisées par une monocouche ou une multicouche de copolymères.

Les mousses se situant dans la partie supérieure du tube, la conservation des volumes suggère que les gouttelettes sont composées d'huile. Il semble donc que ces mousses sont des émulsions d'huile dans l'eau.

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre précédent, les mousses ne contiennent généralement que 5 à 10 % des copolymères présents dans le tube à essai. On peut estimer la quantité d'interface eau-huile dans la mousse au moyen des images obtenues au microscope et en évaluant grossièrement le volume total occupé par la mousse. Cette estimation est peu précise mais elle donne un résultat qui est du même ordre de grandeur que la quantité totale d'interface dans les microémulsions, qui peut être évaluée grâce à nos mesures de diffusion de neutrons aux petits angles.

Formation de nouvelles mousses

Pour étudier les mousses nous avons fabriqué de nouveaux échantillons en utilisant toujours le même copolymère : le 370/580. Nous avons choisi ce copolymère car c'est l'un des plus symétriques et c'est celui pour lequel on a observé une évolution des micelles en présence de sel lors de l'étude des microémulsions (chapitre 5). Nous avons fabriqué ces nouvelles mousses en procédant de la même manière que pour fabriquer des microémulsions, et le résultat n'était pas toujours le même. La différence la plus visible était la quantité de mousse formée.

La plupart des échantillons contenaient un assez grand volume de mousse, situé dans la moitié supérieure du tube, et allant parfois jusqu'à occuper la totalité de cette moitié supérieure, même après centrifugation. La figure 6.3 (à gauche) en montre une photographie. La position de la mousse dans le tube indique et les observations au microscope indiquent, comme pour les mousses des échantillons précédents, qu'il s'agit d'une émulsion d'huile dans l'eau.

Cela peut également être mis en évidence par de simples expériences de dilution : si on

dépose une goutte de mousse dans un volume plus important d'eau, elle se disperse instantanément, alors que déposée dans l'huile elle conserve une forme sphérique et coule au fond du récipient. Cela peut aussi être confirmé par un colorant : on a utilisé de la "rhodamine B" ($C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$), qui est soluble dans l'eau mais pas dans l'huileⁱ, et observé au microscope que la phase dispersée était bien transparente alors que la phase continue était colorée.

Aucune évolution de la mousse n'est observée après des agitations ou des séjours à l'étuve supplémentaires.

D'autres échantillons comportaient très peu de mousse, essentiellement située sur le pourtour de l'interface microémulsion-huile, contre les parois du tube à essai. Un de ces échantillons est montré sur la figure 6.3 (à droite). Comme la mousse est collée aux parois du tube, on a l'impression qu'il y en a un volume assez important alors qu'en réalité il n'y en a pas assez pour permettre d'en prélever proprement des quantités suffisantes. On n'a donc pas pu les caractériser par observation au microscope (avec ou sans colorant) ou par dilution. Cependant en agitant légèrement le tube à essai et en observant la formation de la mousse, on voit qu'il s'agit de fines gouttelettes qui se dispersent dans l'huile et qui forment la mousse par sédimentation. La situation paraît donc symétrique à celle des échantillons précédents : il doit s'agir d'une émulsion d'eau dans l'huile.

Ces émulsions d'eau dans l'huile peuvent devenir des émulsions d'huile dans l'eau (et occuper un volume plus important) si on les soumet à une agitation supplémentaire.

L'obtention des différents types d'échantillons peut venir de l'agitation mécanique des tubes qu'il est difficile de contrôler avec précision. Les agitateurs que nous utilisons secouent les tubes à essai latéralement, et il arrive que les différentes phases (phase aqueuse, huile en excès et mousse) se séparent pendant l'agitation. Un meilleur brassage des différentes phases est obtenu en agitant les tubes de haut en bas. Cela peut être fait à la main mais la durée de l'agitation est alors limitée.

Le copolymère 370/580 "pur" se présente sous forme de granules inhomogènes (cf. chapitre 2) ce qui peut aussi être un paramètre expliquant la formation d'échantillons de différents types.

Afin de favoriser l'obtention d'échantillons identiques nous avons suivi un protocole aussi précis que possible. Dans un tube à essai contenant 4 ml d'huile (cyclohexane ou toluène) on ajoute 4 mg de copolymère 370/580, préalablement broyé afin de former une poudre fine et homogène (cf. chapitre 2). Le tube est ensuite placé à 60°C pour la nuit, puis on lui ajoute 4 ml d'eau. Le tube est ensuite agité énergiquement à la main pendant quelques dizaines de secondes. Cela aboutit généralement à la formation d'une assez grande quantité de mousse (émulsion d'huile dans l'eau). La mousse est plus facilement formée, et en plus grandes quantités, avec du cyclohexane que du toluène.

ⁱLes colorants solubles dans l'eau présentent généralement un caractère tensioactif. Nous avons donc testé les différents colorants dont nous disposions et la rhodamine B est le seul à ne pas avoir semblé modifier la structure de la mousse formée.

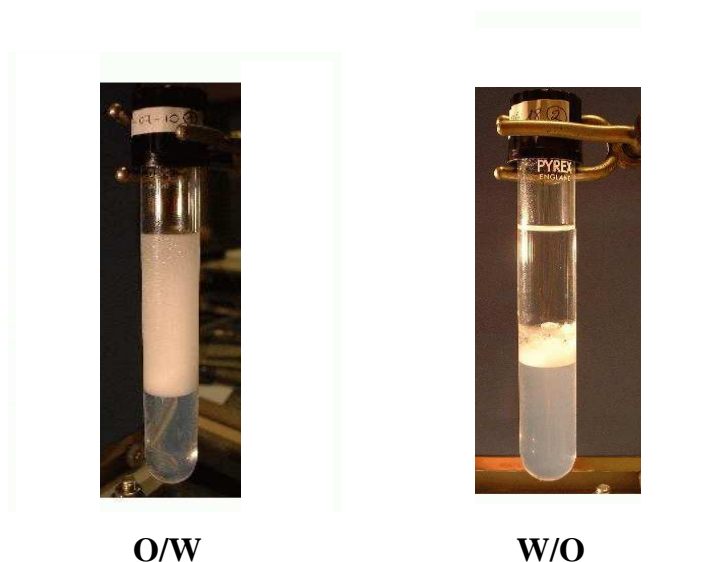


FIG. 6.3 – Les deux allures typiques des tubes à essai après formation de la mousse. A gauche : une quantité importante de mousse est formée et occupe presque toute la partie supérieure du tube. Il s'agit d'une émulsion d'huile dans l'eau (O/W). A droite : peu de mousse est formée, et il est difficile de dire dans quelle moitié du tube elle se trouve. Il s'agit d'une émulsion d'eau dans l'huile (W/O).

6.2 Caractérisation

Nous avons effectué d'autres expériences afin de caractériser les nouvelles émulsions formées.

Conductimétrie

La conductimétrie est un moyen couramment utilisé pour étudier les mousses.¹⁶³ Cependant il n'existe pas de modèle permettant de décrire correctement la conductivité des émulsions ayant une fraction volumique de phase dispersée très élevée,¹⁶⁴ comme c'est le cas pour nos mousses liquides. Nous avons néanmoins effectué des mesures de conductimétrie sur nos émulsions d'huile dans l'eau (il est nécessaire d'avoir un volume important de mousse afin d'immerger complètement les électrodes). Ces mesures ne permettent pas d'obtenir des informations quantitatives, et confirment simplement que ces mousses sont des émulsions d'huile dans l'eau.

Crémage et sédimentation

Nos mousses sont formées par crémage (émulsion d'huile dans l'eau) et sédimentation (eau dans l'huile) de gouttelettes. Nous avons étudié ces phénomènes en filmant l'évolution d'un tube à essai avec une caméra video. Le tube est agité pour former une seule phase,

et on observe le déplacement du front de sédimentation ou de crémage. Ce dernier évolue généralement de façon assez chaotique car de grosses bulles se forment et cassent brutalement. Le front de sédimentation évolue en revanche de manière régulière, ce qui permet d'étudier les émulsions d'eau dans l'huile pour lesquelles ce front se déplace du haut du tube (interface air-huile) quasiment jusqu'à l'interface huile-microémulsion. La figure 6.4 montre le résultat d'une telle mesure. Que ce soit dans du cyclohexane ou dans du toluène on observe cette même allure caractéristique : la position du front semble d'abord varier linéairement puis de manière exponentielle.

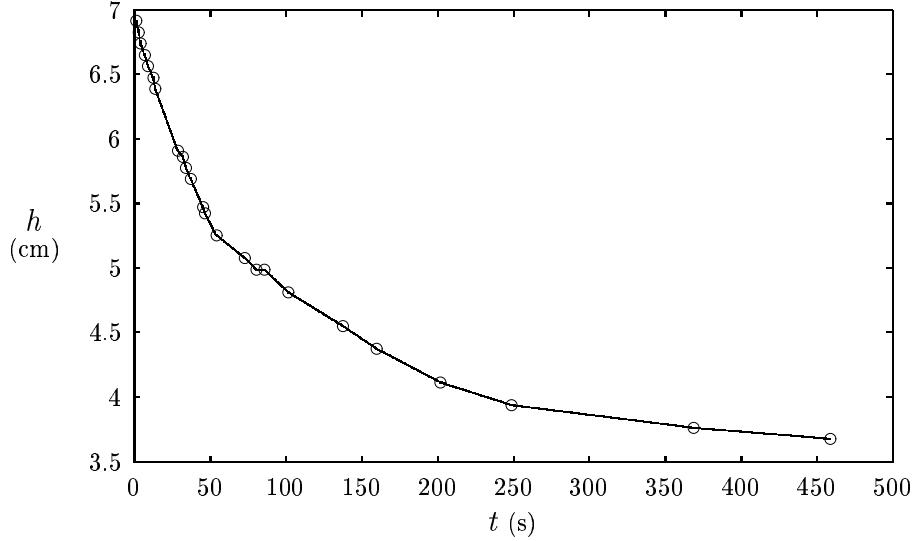


FIG. 6.4 – Position du front de sédimentation de gouttelettes d'eau dans le toluène, dans une mousse formée avec du copolymère 370/580.

Il n'existe pas de modèle décrivant complètement la sédimentation d'une émulsion. Les gouttelettes sont de tailles différentes, leurs interactions sont complexes et leur coalescence est difficile à prendre en compte. Des modèles phénoménologiques existent pour la sédimentation de colloïdes,¹⁶⁵ et la vitesse de déplacement du front au début de la sédimentation peut s'écrire :

$$V(t \rightarrow 0) = \frac{2}{9} \frac{\Delta \rho g K(\Phi)}{\eta} r^2, \quad (6.1)$$

où $\Delta \rho$ est la différence de densité entre le particules colloïdales de rayon r et le liquide, dont la viscosité est notée η . Φ désigne la fraction volumique occupée par les particules et le coefficient $K(\Phi)$ est censé rendre compte des interactions hydrodynamiques (pour $K = 1$ on retrouve la formule de Stokes, décrivant la sédimentation d'une particule sphérique isolée).

Dans notre situation, on peut déterminer $V(t \rightarrow 0)$ par un ajustement linéaire du début de la courbe $h(t)$ (cf. figure 6.4), et on peut estimer qu'à l'instant initial $\Phi \approx 0.5$ car le tube vient d'être agité et contient autant d'eau que d'huile. Pour des valeurs aussi élevées de Φ , des confrontations de la formule (6.1) à des mesures expérimentales et à

des calculs numériques¹⁶⁵ indiquent que $K(\Phi) \approx (1 - \Phi)^{5.5}$. Si on utilise cette formule pour estimer la taille moyenne de nos gouttelettes d'eau, cela donne $r \approx 480\mu\text{m}$ dans le cyclohexane et $r \approx 165\mu\text{m}$ dans le toluène. Il s'agit d'une estimation assez grossière, mais on remarque que ces valeurs sont comparables aux tailles que l'on observe au microscope pour les émulsions d'huile dans l'eau.

6.3 Propriétés mécaniques

La mousse formée de gouttelettes d'huile dans l'eau semble extrêmement stable et "rigide" après avoir laissé le tube au repos pendant 24 heures (ou après l'avoir centrifugé). On peut incliner le tube à essai sans que la mousse ne coule, et il faut l'agiter fortement pour redisperser l'émulsion. Cette situation est totalement réversible : une fois que la mousse a été dispersée on est dans la même situation que lorsque le tube a été agité pour la première fois, et on observera de nouveau la rigidité de la mousse si on laisse le tube reposer une journée.

Nous avons testé cet aspect mécanique de la mousse en introduisant une bulle d'air dans la phase aqueuse au moyen d'une pipette Pasteur. La pipette Pasteur a facilement traversé la couche de mousse (correspondant à environ un tiers du volume de cyclohexane dans le cas du tube que nous avons utilisé pour ce test). La bulle d'air, de taille millimétrique, est remontée jusqu'à la couche de mousse, dans laquelle elle a pu pénétrer mais qu'elle n'a pas pu traverser. Elle est restée piégée dans la mousse pendant plusieurs mois.

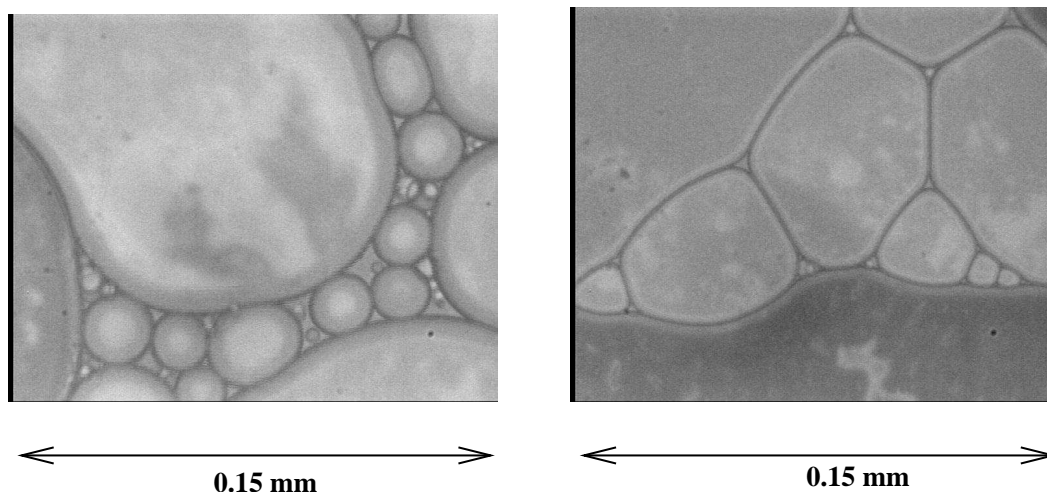


FIG. 6.5 – Mousse formée avec du cyclohexane, de l'eau et du copolymère 8.5/150, observée au microscope, entre lame et lamelle. Les gouttelettes sphériques (à gauche) se déforment et se collent les unes contre les autres lorsque le tube est laissé au repos et que le volume d'eau dans la mousse devient très petit (à droite).

Lorsque le tube a eu le temps de reposer et que la mousse est "rigide", il semble que les gouttelettes d'huile sont collées les unes aux autres. Si on retourne le tube "à l'envers",

la mousse agit comme un bouchon et maintient la phase aqueuse en haut du tube (l'huile tombe au fond du tube, au contact du bouchon, et il y a de l'air sous la mousse). On observe des gouttelettes qui se détachent de la mousse et qui montent en haut du volume d'eau. Les gouttelettes sont ainsi de plus en plus nombreuses à avoir quitté la mousse, et au bout de quelques dizaines de secondes ce qu'il reste de la mousse rompt sous le poids de la phase aqueuse.

Il semble que les observations au microscope illustrent ce comportement des gouttelettes d'huile. Sur la figure 6.2 on remarque que la dilution sépare les gouttelettes les unes des autres mais on en voit qui restent accrochées les unes aux autres. La figure 6.5 montre différentes régions d'une mousse observée au microscope, et illustre le comportement supposé des gouttelettes d'huile dans la mousse à la fin du crémage de la mousse (image de gauche) et lorsque la mousse a eu le temps de reposer (image de droite). On peut supposer que le drainage de l'eau a conduit au rapprochement (et à la déformation) des gouttelettes, qui sont alors collées les unes aux autres. Il semble que c'est cet assemblage des gouttelettes qui donne sa rigidité à la mousse.

6.4 Effet du sel

Nous avons ajouté du sel (NaCl) à des émulsions d'huile dans l'eau. Cela a eu pour effet d'augmenter la quantité de mousse et de la rendre plus fine et plus homogène. Lorsque l'on agite le tube, le crémage est beaucoup plus lent, et il faut attendre une dizaine de minutes avant de pouvoir distinguer le front de crémage. Même à des concentrations élevées en sel (jusqu'à 500 mg de NaCl dans le tube) la mousse semble rester une émulsion d'huile dans l'eau.

La mousse a toujours le comportement mécanique décrit dans le paragraphe précédent.

Nous avons également formé des mousses en ajoutant le sel avant d'agiter le tube. Les tubes ont alors l'allure présentée sur la figure 6.6, c'est-à-dire que la mousse se trouve dans la moitié inférieure du tube, indiquant qu'il s'agit d'une émulsion d'eau dans l'huile. On en obtient un volume assez important et cette émulsion est très stable : elle reste une émulsion d'eau dans l'huile après des agitations et des passages à l'étuve supplémentaires. Cette mousse reste toujours fluide, même après centrifugation.

6.5 Conclusions

Outre les microémulsions étudiés dans le chapitre 5, les copolymères peuvent former des émulsions extrêmement stables d'huile dans l'eau. Ces émulsions évoluent en présence de sel, et il est même possible d'obtenir des émulsions "inverses" tout aussi stables en les formant avec du sel. Il serait intéressant de quantifier ces évolutions structurales.

Dans le cas des gouttelettes d'huile dans l'eau, il semble que le drainage de l'eau conduit à une forme d'adhésion des gouttelettes d'huile. Cela donne à la mousse une importante rigidité mécanique. Il paraît possible que ce phénomène soit lié à l'interaction des brosses



FIG. 6.6 – Allure d'un tube contenant de l'eau, du toluène et du copolymère 370/580 ainsi que du sel (200 mg de NaCl) ajouté avant agitation.

chargées qui se trouvent rapprochées lors du drainage de l'eau. L'eau contient des micelles de copolymères, et il est possible que cela joue également un rôle.

Soulignons que ces observations résultent d'une première étude de ce système. De nombreuses expériences doivent encore être effectuées afin d'approfondir ces résultats et de comprendre plus en détail quelle est la structure microscopique des mousses.

Conclusions et perspectives

Notre étude illustre la grande utilité des neutrons pour étudier des assemblées de copolymères. Lors des expériences de réflectivité nous avons pu déterminer avec précision des profils interfaciaux dont la variation est très progressive et donc difficile à caractériser. Pour l'étude d'objets complexes et composites tels que les micelles contenant de l'alcane, la possibilité de varier les contrastes des différentes parties en jouant sur une deutération sélective des substances présentes permet de déterminer la structure de l'ensemble malgré une forte corrélation entre les paramètres qui la caractérisent.

Pour ces études de structure l'utilisation des rayons X est une technique qui est également adaptée et fortement complémentaire car sensible à la densité électronique du milieu observé et non aux noyaux des atomes. On a également vu que les rayons X permettent de traverser une importante épaisseur de liquide pour observer des structures "enfouies".

En ce qui concerne la structure des brosses de polyélectrolytes nos résultats sont globalement en très bon accord avec les calculs théoriques. Les profils de densités prédits pour les brosses planes ont été vérifiés, et la contraction de la brosse en géométrie plane comme en géométrie sphérique est conforme aux lois d'échelles attendues.

Une partie significative des maillons des blocs polyélectrolytes semble s'adsorber à l'interface eau-air en présence de sel, et une adsorption en absence de sel ne peut pas être exclue pour des brosses peu denses. Par ailleurs le taux de charge des polyélectrolytes s'est avéré être un paramètre critique en-deçà d'une certaine valeur, située entre 50 et 65%. En effet pour le copolymère présentant un taux de charge de seulement 50% une forte adsorption de la chaîne chargée sur des surfaces hydrophobes a été mise en évidence en géométrie plane comme en géométrie sphérique, alors qu'aucun effet de ce type n'a été observé pour les autres copolymères, dont le taux de charge est supérieur à 65%.

Concernant le rôle joué par les copolymères diblocs chargés en tant que tensioactifs, les confrontations à la théorie sont beaucoup plus qualitatives. Le rôle essentiel de la symétrie des copolymères a pu être mis en avant par un comportement spécifique à l'interface eau-alcane en géométrie plane avec l'apparition de multicouches, mais pour les micelles sphériques il semble que c'est surtout la taille du bloc hydrophobe qui est déterminante.

C'est à notre connaissance la première fois que des microémulsions ont été stabilisés par des copolymères diblocs chargés sans ajouter de co-tensioactif. Nous avons en effet pu observer des micelles de copolymères contenant de l'alcane, bien que le caractère vitreux des chaînes hydrophobes semble avoir une incidence sur ces structures en limitant leur évolution vers un équilibre thermodynamique. Il est cependant possible de former des

structures très stables dans le temps, et de les modifier en leur ajoutant du sel ou un co-tensioactif.

La mise au point d'un dispositif expérimental efficace pour l'étude des interfaces liquides par diffusion de rayons X ouvre des perspectives intéressantes. On a montré que la rigidité de monocouches entre deux liquides pouvaient ainsi être mesurée, et l'apparition de multicouches fournit un nouveau système à étudier par cette méthode. On pourrait par exemple, une fois les multicouches mieux caractérisées, voir plus en détail quel est l'effet de la symétrie du copolymère et étudier l'effet de la salinité.

Effectuer de nouvelles mesures avec d'autres copolymères quasi-symétriques et avec de plus gros blocs hydrophobes semble également être une des pistes à explorer pour approfondir l'étude des microémulsions. Il semble en effet que cela favoriserait l'apparition d'objets plus gros et plus sensibles à la salinité. De ce point de vue le caractère vitreux du bloc hydrophobe semble être un facteur limitant et il serait certainement fructueux de former des microémulsions avec des copolymères dont le bloc hydrophobe est à l'état de fondu à température ambiante (comme le poly(éthyléthylène) par exemple).

On s'attend à un effet beaucoup plus radical du sel sur la couronne des micelles si les ions apportés sont multivalents. Cela devrait avoir d'importantes répercussions sur la structure de la microémulsion et il serait intéressant de les observer expérimentalement. Les techniques expérimentales que nous avons utilisées semblent appropriées pour ce genre d'étude.

Les micelles chargées peuvent également permettre une meilleure compréhension de leurs interactions, qui sont encore très débattues. On pourrait pour cela étudier l'évolution du facteur de structure lorsque l'on varie la concentration des micelles et lorsque l'on ajoute des ions en faible concentration.

Bibliographie

1. A. Y. Grosberg and A. R. Khokhlov, *Statistical physics of macromolecules*, AIP Press New York 1994.
2. P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press Ithaca 1979.
3. J. des Cloizeaux et G. Jannink, *Les polymères en solution : leur modélisation et leur structure*, Les éditions de physique Les Ulis 1987.
4. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press Ithaca 1953.
5. R. R. Netz and D. Andelman, Neutral and charged polymers at interfaces, *Submitted to Physics Reports* (2002).
6. S. Alexander, Adsorption of chain molecules with a polar head. a scaling description, *J. Physique (France)* **38**, 983–987 (1977).
7. P. G. de Gennes, Conformation of polymers attached to an interface, *Macromolecules* **13**, 1069 (1980).
8. P. Auroy, L. Auvray, and L. Léger, Characterization of the brush regime for grafted polymer layers at the solid-liquid interface, *Phys. Rev. Lett.* **66**(6), 719–722 (1991).
9. T. Cosgrove, T. Heath, B. van Lent, F. Leermakers, and J. Scheutjens, Configurations of terminally attached chains at the solid/solvent interface : self-consistent field theory and a Monte Carlo model, *Macromolecules* **20**, 1692–1696 (1987).
10. P. Auroy, L. Auvray, and L. Léger, Structures of end-grafted polymer layers : a small-angle neutron scattering study, *Macromolecules* **34**, 2523–2528 (1991).
11. S. T. Milner, T. A. Witten, and M. E. Cates, Theory of the grafted polymer brush, *Macromolecules* **21**, 2610–2619 (1988).
12. E. B. Zhulina, O. V. Borisov, V. A. Pryamitsyn, and T. M. Birshtein, Coil-globule type transitions in polymers. 1. Collapse of layers of grafted polymer chains, *Macromolecules* **24**, 140–149 (1991).
13. A. Karim, S. K. Satija, J. F. Douglas, J. F. Ankner, and L. J. Fetters, Neutron reflectivity study of the density profile of a model end-grafted polymer brush : influence of solvent quality, *Phys. Rev. Lett.* **73**(25), 3407–3410 (1994).
14. S. T. Milner, Polymer brushes, *Science* **251**, 905–914 (1991).
15. R. R. Netz and M. Schick, Classical theory of polymer brushes, *Europhys. Lett.* **38**(1), 37–42 (1997).

16. M. Daoud and J. P. Cotton, Star shaped polymers : a model for the conformation and its concentration dependence, *J. Physique (France)* **43**, 531 (1982).
17. S. Förster, E. Wenz, and P. Lindner, Density profile of spherical polymer brushes, *Phys. Rev. Lett.* **77**(1), 95–98 (1996).
18. M. Manghi, M. Aubouy, C. Gay, and C. Ligoure, Inwardly curved polymer brushes : concave is not like convex, *Eur. Phys. J. E* **5**, 519 (2001).
19. J. F. Joanny and P. Pincus, Electrolyte and polyelectrolyte solutions : limitations of scaling laws, osmotic compressibility and thermoelectric power, *Polymer* **21**, 274 (1980).
20. P. G. de Gennes, P. Pincus, R. M. Velasco, and F. Brochard, Remarks on polyelectrolyte conformation, *J. Physique (France)* **37**, 1461–1473 (1976).
21. B. Chu, *Molecular Forces - based on the lectures of Peter J. W. Debye*, John Wiley & sons New-York 1967.
22. J.-L. Barrat and J.-F. Joanny, Persistence length of polyelectrolyte chains, *Europhys. Lett.* **24**(5), 333–338 (1993).
23. R. R. Netz and H. Orland, Variational theory for a single polyelectrolyte chain, *Eur. Phys. J. B* **8**, 81–98 (1999).
24. F. Oosawa, *Polyelectrolytes*, Marcel Dekker Inc. New-York 1971.
25. G. S. Manning, Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions I. colligative properties, *J. Chem. Phys.* **51**(3), 924–933 (1969).
26. J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Academic Press London 1992.
27. R. M. Fuoss, A. Katchalsky, and S. Lifson, The potential of an infinite rod-like molecule and the distribution of the counter ions, *Proc. Nat. Acad. Sci. (USA)* **37**, 579–589 (1951).
28. C. F. Wu, S. H. Chen, L. B. Shih, and J. S. Lin, Direct measurements of counterion distribution around cylindrical micelles by small-angle x-ray scattering, *Phys. Rev. Lett.* **61**(5), 645–648 (1988).
29. S. L. Chang, S. H. Chen, R. L. Rill, and J. S. Lin, Measurements of monovalent and divalent counterion distributions around persistence length DNA fragments in solution, *J. Phys. Chem.* **94**, 8025–8028 (1990).
30. M. Deserno, C. Holm, J. Blaul, M. Ballauf, and M. Rehahn, The osmotic coefficient of rod-like polyelectrolytes : Computer simulation, analytical theory, and experiment, *Eur. Phys. J. E* **5**, 97–103 (2001).
31. M. Le Bret and B. Zimm, Distribution of counterions around a cylindrical polyelectrolyte and Manning's condensation theory, *Biopolymers* **23**, 287–312 (1984).
32. R. M. Nyquist, B.-Y. Ha, and A. J. Liu, Counterion condensation in solutions of rigid polyelectrolytes, *Macromolecules* **32**, 3481–3487 (1999).
33. O. Théodoly, *Polyélectrolytes aux interfaces : adsorption et confinement*, Université Paris VI - Thèse de Doctorat 1999.
34. V. A. Bloomfield, Condensation of DNA by multivalent cations : Considerations on mechanism, *Biopolymers* **31**, 1471–1481 (1991).

35. R. Kjellander, S. Marčelja, R. M. Pashley, and J. P. Quirk, A theoretical and experimental study of forces between charged mica surfaces in aqueous CaCl_2 solutions, *J. Chem. Phys.* **92**(7), 4399–4407 (1990).
36. J. Ray and G. S. Manning, An attractive force between two rodlike polyions mediated by the sharing of condensed counterions, *Langmuir* **10**, 2450 (1994).
37. R. R. Netz and H. Orland, Beyond Poisson-Boltzmann : fluctuation effects and correlation functions, *Eur. Phys. J. E* **1**, 203–214 (2000).
38. R. R. Netz, Electrostatics of counter-ions at and between planar charged walls : from Poisson-Boltzmann to the strong-coupling theory, *Eur. Phys. J. E* **5**, 557–574 (2001).
39. N. Grønbech-Jensen, R. J. Mashl, R. F. Bruinsma, and W. M. Gelbart, Counterion-induced attraction between rigid polyelectrolytes, *Phys. Rev. Lett.* **78**(12), 2477 (1997).
40. J. J. Arenzon, J. F. Stilck, and Y. Levin, Simple model for attraction between like-charge polyions, *Eur. Phys. J. B* **12**, 79–82 (1999).
41. P. Pincus, Colloid stabilization with grafted polyelectrolytes, *Macromolecules* **24**, 2912 (1991).
42. R. S. Ross and P. Pincus, The polyelectrolyte brush : Poor solvent, *Macromolecules* **25**, 2177–2183 (1992).
43. J. Wittmer and J. F. Joanny, Charged diblock copolymers at interfaces, *Macromolecules* **26**, 2691–2697 (1993).
44. F. S. Csajka, R. R. Netz, C. Seidel, and J.-F. Joanny, Collapse of polyelectrolyte brush : Scaling theory and simulations, *Eur. Phys. J. E* **4**, 505–513 (2001).
45. O. V. Borisov, E. B. Zhulina, and T. M. Birshtein, Diagram of the states of a grafted polyelectrolyte layer, *Macromolecules* **27**, 4795 (1994).
46. E. B. Zhulina, O. V. Borisov, and T. M. Birshtein, Structure of grafted polyelectrolyte layer, *J. Phys. II France* **2**, 63 (1992).
47. E. B. Zhulina and O. V. Borisov, Structure and interaction of weakly charged polyelectrolyte brushes : Self-consistent field theory, *J. Chem. Phys.* **107**(15), 5952 (1997).
48. E. B. Zhulina, J. Klein Wolterink, and O. V. Borisov, Screening effects in polyelectrolyte brush : Self-consistent-field theory, *Macromolecules* **33**, 4945 (2000).
49. O. V. Borisov and E. B. Zhulina, Structure of weakly charged polyelectrolyte brushes : Monomer density profiles, *J. Phys. II France* **7**, 449–458 (1997).
50. Y. Mir, P. Auroy, and L. Auvray, Density profile of polyelectrolyte brushes, *Phys. Rev. Lett.* **75**(15), 2863 (1995).
51. Y. Tran, P. Auroy, and L.-T. Lee, Determination of the structure of polyelectrolyte brushes, *Macromolecules* **32**, 8952–8964 (1999).
52. H. Ahrens, S. Förster, and C. A. Helm, Polyelectrolyte brushes grafted at the air/water interface, *Macromolecules* **30**, 8447–8452 (1997).

53. H. Ahrens, S. Förster, and C. A. Helm, Charged polymer brushes : Counterion incorporation and scaling relations, *Phys. Rev. Lett.* **81**(19), 4172–4175 (1998).
54. P. Guenoun, A. Schalchli, D. Sentenac, J. W. Mays, and J. J. Benattar, Free-standing black films of polymers : a model of charged brushes in interaction, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3628–3641 (1995).
55. O. V. Borisov and E. B. Zhulina, Effects of ionic strength and charge annealing in star-branched polyelectrolytes, *Eur. Phys. J. B* **4**, 205–217 (1998).
56. N. P. Shusharina, I. A. Nyrkova, and A. R. Khokhlov, Diblock copolymers with a charged block in a selective solvent : Micellar structure, *Macromolecules* **29**, 3167–3174 (1996).
57. A. Jusufi, C. N. Likos, and H. Löwen, Counterion-induced entropic interactions in solutions of strongly stretched, osmotic polyelectrolyte stars, *J. Chem. Phys.* **116**(24), 11011–11027 (2002).
58. A. Jusufi, C. N. Likos, and H. Löwen, Conformations and interactions of star-branched polyelectrolytes, *Phys. Rev. Lett.* **88**(1), 018301 (2002).
59. M. Roger, P. Guenoun, F. Muller, L. Belloni, and M. Delsanti, Monte-Carlo simulations of star branched polyelectrolytes, *submitted to Eur. Phys. J. E*.
60. N. Dan and M. Tirrell, Self-assembly of block copolymers with a strongly charged and a hydrophobic block in a selective, polar solvent. micelles and adsorbed layers., *Macromolecules* **26**, 4310–4315 (1993).
61. J. W. Mays, Synthesis of model branched polyelectrolytes, *Polymer Communications* **31**, 170–172 (1990).
62. R. Hariharan, C. Biver, J. Mays, and W. B. Russel, Ionic strength and curvature effects in flat and highly curved polyelectrolyte brushes, *Macromolecules* **31**, 7506–7513 (1998).
63. P. Guenoun, H. T. Davis, M. Tirrell, and J. W. Mays, Aqueous micellar solutions of hydrophobically modified polyelectrolytes, *Macromolecules* **29**, 3965–3969 (1996).
64. P. Guenoun, F. Muller, M. Delsanti, L. Auvray, Y. J. Chen, J. W. Mays, and M. Tirrell, Rodlike behavior of polyelectrolyte brushes, *Phys. Rev. Lett.* **81**(18), 3872–3875 (1998).
65. F. Muller, *Interaction et structure de copolymères neutres-chargés dissymétriques en solution aqueuse*, Université de la Rochelle - Thèse de Doctorat 2000.
66. F. Muller, P. Fontaine, M. Delsanti, L. Belloni, J. Yang, Y. J. Chen, J. W. Mays, P. Lesieur, M. Tirrell, and P. Guenoun, Counterion distribution in a spherical charged sparse brush, *Eur. Phys. J. E* **6**, 109–115 (2001).
67. W. Groenewegen, S. U. Egelhaaf, A. Lapp, and J. R. C. van der Maarel, Neutron scattering estimates of the effect of charge on the micelle structure in aqueous polyelectrolyte diblock copolymer solutions, *Macromolecules* **33**, 3283–3293 (2000).
68. W. Groenewegen, A. Lapp, S. U. Egelhaaf, and J. R. C. van der Maarel, Counterion distribution in the coronal layer of polyelectrolyte diblock copolymer micelles, *Macromolecules* **33**, 4080–4086 (2000).

69. J. R. C. van der Maarel, W. Groenewegen, S. U. Egelhaaf, and A. Lapp, Salt-induced contraction of polyelectrolyte diblock copolymer micelles, *Langmuir* **16**, 7510–7519 (2000).
70. S. Förster, N. Hermsdorf, C. Böttcher, and P. Lindner, Structure of polyelectrolyte block copolymer micelles, *Macromolecules* **35**, 4096–4105 (2002).
71. O. V. Borisov and E. B. Zhulina, Effect of salt on self-assembly in charged block copolymer micelles, *Macromolecules* **35**(11), 4472–4480 (2002).
72. M. Heinrich, M. Rawiso, J. G. Zilliox, P. Lesieur, and J. P. Simon, Small-angle X-ray scattering from salt-free solutions of star-branched polyelectrolytes, *Eur. Phys. J. E* **4**, 131–142 (2001).
73. C. N. Likos, Effective interactions in soft condensed matter physics, *Physics Reports* **348**, 267–439 (2001).
74. V. M. Kaganer, H. Möhwald, and P. Dutta, Structure and phase transitions in Langmuir monolayers, *Rev. Mod. Phys.* **71**(3), 779–819 (1999).
75. G. Gompper and M. Schick, *Self-assembling amphiphilic systems, in Phase transitions and critical phenomena*, Academic Press New York 1994.
76. G. Porte, Des micelles géantes aux membranes fluides : polymorphisme des solutions diluées de molécules tensioactives, In M. Daoud and C. Williams, editors, *La juste argile* Les Ulis 1995 Les Editions de Physique.
77. A. Kabalnov, B. Lindman, U. Olsson, L. Piculell, K. Thuresson, and H. Wennerström, Microemulsion in amphiphilic and polymer-surfactant systems, *Colloid Polym. Sci.* **274**(4), 297–308 (1996).
78. R. Strey, Phase behavior and interfacial curvature in water-oil-surfactant systems, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **1**, 402–410 (1996).
79. I. Carlsson, A. Fogden, and H. Wennerström, Electrostatic interactions in ionic microemulsions, *Langmuir* **15**, 6150–6155 (1999).
80. T. Sottmann, K. Kluge, R. Strey, J. Reimer, and O. Söderman, General pattern of the phase behavior of mixtures of H₂O, alkanes, alkyl glucosides, and cosurfactants, *Langmuir* **18**(8), 3058–3067 (2002).
81. G. Porte and C. Ligoure, Mixed amphiphilic bilayers : bending elasticity and formation of vesicles, *J. Chem. Phys.* **102**(10), 4290–4298 (1995).
82. J. Oberdisse, C. Couve, J. Appell, J. F. Berret, C. Ligoure, and G. Porte, Vesicles and onions from charged surfactant bilayers : a neutron scattering study, *Langmuir* **12**(5), 1212–1218 (1996).
83. A. Kabalnov and H. Wennerström, Macroemulsion stability : the oriented wedge theory revisited, *Langmuir* **12**(2), 276–292 (1996).
84. C. Solans and M. J. García-Celma, Surfactants for microemulsions, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **2**, 464–471 (1997).
85. P. Alexandridis, Amphiphilic copolymers and their applications, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **1**, 490–501 (1996).

86. Y.-Y. Won, T. Davis, and F. S. Bates, Giant wormlike rubber micelles, *Science* **283**(5404), 960–963 (1999).
87. D. Izzo and C. M. Marques, Selectively swollen phases of diblock copolymers, *Macromolecules* **30**, 6544 (1997).
88. J. F. Marko and Y. Rabin, Microphase separation of charged diblock copolymer melts and solutions, *Macromolecules* **25**, 1503 (1992).
89. R. R. Netz, Micellar morphologies of charged diblock-copolymers, *Europhys. Lett.* **47**(3), 391 (1999).
90. S. Förster, N. Hermsdorf, W. Leube, H. Schnablegger, M. Regenbrecht, S. Akari, P. Lindner, and C. Böttcher, Fusion of charged block copolymer micelles into toroid networks, *J. Phys. Chem. B* **103**, 6657–6668 (1999).
91. H. Endo, M. Mihailescu, M. Monkenbusch, J. Allgaier, G. Gompper, D. Richter, B. Jakobs, T. Sottmann, R. Strey, and I. Grillo, Effect of amphiphilic block copolymers on the structure and phase behavior of oil-water-surfactant mixtures, *J. Chem. Phys.* **115**(1), 580–600 (2001).
92. F. Castro-Roman, G. Porte, and C. Ligoure, Renormalization of Helfrich's interactions between fluid membranes in a lyotropic lamellar phase by addition of amphiphilic copolymers, *Phys. Rev. Lett.* **82**(1), 109–112 (1999).
93. F. Castro-Roman, G. Porte, and C. Ligoure, Smectic phase of fluid membranes decorated by amphiphilic copolymers, *Langmuir* **17**(16), 5045–5058 (2001).
94. H. Endo, J. Allgaier, G. Gompper, B. Jakobs, M. Monkenbusch, D. Richter, T. Sottmann, and R. Strey, Membrane decoration by amphiphilic block copolymers in bicontinuous microemulsions, *Phys. Rev. Lett.* **85**(1), 102–105 (2000).
95. M. Filali, R. Aznar, M. Svenson, G. Porte, and J. Appell, Swollen micelles plus hydrophobically modified hydrosoluble polymers in aqueous solutions : Decoration versus bridging. A small-angle neutron scattering study., *J. Phys. Chem. B* **103**(34), 7293–7301 (1999).
96. B. Jakobs, T. Sottmann, R. Strey, J. Allgaier, L. Willner, and D. Richter, Amphiphilic block copolymers as efficiency boosters for microemulsions, *Langmuir* **15**(20), 6707–6711 (1999).
97. O. Marie, R. Duplessix, Y. Gallot, and C. Picot, Micellar solutions obtained with amphiphilic block copolymers in the presence of water, oil, and alcohol 1. Small angle neutron scattering structure investigation in the case of poly(2-vinylpyridine-*b*-ethylene oxide) block copolymers, *Macromolecules* **12**(6), 1180–1186 (1979).
98. N. Dan and M. Tirrell, Diblock copolymer microemulsions. a scaling model, *Macromolecules* **26**, 637 (1993).
99. E. N. Govorun and I. Erukhimovich, Emulsion stabilization by diblock copolymers : droplet curvature effect, *Langmuir* **15**(24), 8392–8398 (1999).
100. K. A. Cogan and A. P. Gast, Effect of water on diblock copolymers in oil : large aggregates, micelles, and microemulsions, *Macromolecules* **23**(3), 745–753 (1990).

101. P. Alexandridis, U. Olsson, and B. Lindman, Self-assembly of amphiphilic block copolymers : the (EO)₁₃(PO)₃₀(EO)₁₃-water-*p*-xylene system, *Macromolecules* **28**(23), 7700–7710 (1995).
102. P. Alexandridis, U. Olsson, and B. Lindman, A record of nine different phases (four cubic, two hexagonal, and one lamellar lyotropic liquid and two micellar solutions) in a ternary isothermal system of an amphiphilic block copolymer and selective solvents (water and oil), *Langmuir* **14**, 2627 (1998).
103. P. Perrin, N. Monfreux, A. L. Dufour, and F. Lafuma, Highly hydrophobically modified polyelectrolytes : field variables to control emulsion type, *Colloid Polym. Sci.* **276**, 945–948 (1998).
104. P. Perrin, N. Monfreux, and F. Lafuma, Highly hydrophobically modified polyelectrolytes stabilizing macroemulsions, relationship between copolymer structure and emulsion type, *Colloid Polym. Sci.* **277**, 89–94 (1999).
105. J. Yang, W. K. Nonidez, and J. W. Mays, MALDI/TOF/MS as a method for characterizing micelle-forming polymers : A MALDI/TOF/MS study of amphiphilic diblock copolymers based on sulfonated polystyrene, *Int. J. of Polymer Anal. Charact.* **6**, 547–563 (2001).
106. J. C. Yang and J. W. Mays, Synthesis and characterization of neutral/ionic block copolymers of various architectures, *Macromolecules* **35**, 3433–3438 (2002).
107. P. L. Valint and J. Bock, Synthesis and characterization of hydrophobically associating block polymers, *Macromolecules* **21**, 175–179 (1988).
108. J. W. Mays and J. Yang, *Discussions privées*.
109. J. Papenhuijzen, *Adsorption of flexible polyelectrolytes*, Université de Wageningen (Pays-Bas) - Thèse de Doctorat 1985.
110. H.-G. Elias, *Macromolecules volume 1 : structure and properties*, Plenum press New-York 1984.
111. P. Huang, L. Zhu, S. Z. D. Cheng, Q. Ge, R. P. Quirk, E. L. Thomas, B. Lotz, B. S. Hsiao, L. Liu, and F. Yeh, Crystal orientation changes in two-dimensionally confined nanocylinders in a poly(ethylene oxide)-*b*-polystyrene/polystyrene blend, *Macromolecules* **34**(19), 6649–6657 (2001).
112. A. Laplace, *Complexation et micellisation d'une molécule cage tensioactive*, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines - Thèse de Doctorat 1999.
113. C. Tondre and R. Zana, Apparent molal volumes of polyelectrolytes in aqueous solutions, *J. Phys. Chem.* **76**(23), 3451 (1972).
114. C. Prinz, P. Muller, and M. Maaloum, Langmuir isotherms of quenched and annealed polyelectrolyte brushes, *Langmuir* **16**, 6636–6640 (2000).
115. F. Dubreuil, *Structure et déformation des films de Langmuir - Application aux copolymères diblocs neutres-chargés*, Université Paris VI - Thèse de Doctorat 2001.
116. O. Théodoly, R. Ober, and C. Williams, Adsorption of hydrophobic polyelectrolytes at the air/water interface : conformational effect and history dependence, *Eur. Phys. J. E* **5**, 51–58 (2001).

117. F. Dubreuil and P. Guenoun, Polyelectrolytes tethered to a free surface, *Eur. Phys. J. E* **5**, 59–64 (2001).
118. F. Dubreuil, G. Romet-Lemonne, P. Guenoun, J. Yang, J. W. Mays, and J. Daillant, Structure and buckling of charged diblock copolymer films at liquid interfaces, *Adv. Coll. Int. Sci.* **94**, 151–165 (2001).
119. J. Penfold and R. K. Thomas, The application of specular reflection of neutrons to the study of surfaces and interfaces, *J. Phys. : Condens. Matter* **2**, 1369–1412 (1990).
120. C. Fermon, F. Ott, and A. Menelle, Neutron reflectometry, In J. Daillant and A. Gibaud, editors, *X-ray and neutron reflectivity : principles and applications* volume m58 of *Lecture notes in physics* Heidelberg 1999 Springer-Verlag.
121. A. Gibaud, Specular reflectivity, In J. Daillant and A. Gibaud, editors, *X-ray and neutron reflectivity : principles and applications* volume m58 of *Lecture notes in physics* Heidelberg 1999 Springer-Verlag.
122. V. F. Sears, Neutron scattering lengths and cross sections, *Neutron News* **3**(3), 26–37 (1992).
123. L. G. Parrat, Surface studies of solids by total reflection of X-rays, *Phys. Rev.* **95**(2), 359–369 (1954).
124. W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes. The art of scientific computing*, Cambridge University Press 1986.
125. Y. Tran and P. Auroy, Complexation and distribution of counterions in a grafted polyelectrolyte layer, *Eur. Phys. J. E* **5**, 65–79 (2001).
126. H. Yim, M. Kent, A. Matheson, R. Ivkov, S. Satija, J. Majewski, and G. S. Smith, Adsorption of poly(styrenesulfonate) to the air surface of water by neutron reflectivity, *Macromolecules* **33**, 6126–6133 (2000).
127. C. Fradin, *Structure et élasticité des interfaces liquides : une étude par diffusion de rayons X sous incidence rasante*, Université Paris VI - Thèse de Doctorat 1999.
128. C. Fradin, D. Luzet, A. Braslau, M. Alba, F. Muller, and J. Daillant, X-ray study of the fluctuations and the interfacial structure of a phospholipid monolayer at an alkane-water interface, *Langmuir* **14**(26), 7327–7330 (1998).
129. J. S. Phipps, R. M. Richardson, T. Cosgrove, and A. Eaglesham, Neutron reflection studies of copolymers at the hexane/water interface, *Langmuir* **9**(12), 3530–3537 (1993).
130. J. Bowers, A. Zarbakhsh, J. R. P. Webster, L. R. Hutchings, and R. W. Richards, Neutron reflectivity studies at liquid-liquid interfaces : methodology and analysis, *Langmuir* **17**(1), 140–145 (2001).
131. B. R. McClain, D. D. Lee, B. L. Carvalho, S. G. Mochrie, S. H. Chen, and J. D. Litster, X-ray reflectivity study of an oil-water interface in equilibrium with a middle-phase microemulsion, *Phys. Rev. Lett.* **72**(2), 246–249 (1994).
132. Z. Zhang, D.M. Mitrinovic, S.M. Williams, Z. Huang, and M.L. Schlossman, X-ray scattering from monolayers of $F(CF_2)_{10}(CH_2)_2OH$ at the water-(hexane solution) and water-vapor interfaces, *J. Chem. Phys.* **110**, 7421–7432 (1999).

133. J. Daillant and M. Alba, High-resolution x-ray scattering measurements : I. surfaces, *Rep. Prog. Phys.* **63**, 1725–1777 (2000).
134. R. W. James, *The optical principles of the diffraction of x-rays*, Bell and sons London 1948.
135. F. de Bergevin, J. Daillant, A. Gibaud, and A. Sentenac, The treatment of roughness in specular reflectivity, In J. Daillant and A. Gibaud, editors, *X-ray and neutron reflectivity : principles and applications* volume m58 of *Lecture notes in physics* pages 116–120 Heidelberg 1999 Springer-Verlag.
136. L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Electrodynamics of continuous media* volume 8 of *Course of theoretical physics*, Pergamon Press Oxford 1960.
137. D.W. Oxtoby, F. Novack, and S.A. Rice, The Ewald-Oseen theorem in the x-ray frequency region : A microscopic analysis, *J. Chem. Phys.* **76**, 5278–5284 (1982).
138. J. Daillant and A. Sentenac, Diffuse scattering, In J. Daillant and A. Gibaud, editors, *X-ray and neutron reflectivity : principles and applications* volume m58 of *Lecture notes in physics* pages 121–162 Heidelberg 1999 Springer-Verlag.
139. D. K. G. de Boer, Influence of the roughness profile on the specular reflectivity of x-rays and neutrons, *Phys. Rev. B* **49**, 5817–5820 (1994).
140. S. T. Milner and T. A. Witten, Bending moduli of polymeric surfactant interfaces, *J. Phys. France* **49**, 1951 (1988).
141. B. M. Discher, Y.-Y. Won, D. S. Ege, J. C.-M. Lee, F. S. Bates, D. E. Discher, and D. A. Hammer, Polymersomes : tough vesicles made from diblock copolymers, *Science* **284**, 1143–1146 (1999).
142. D. E. Discher and A. Eisenberg, Polymer vesicles, *Science* **297**, 967–973 (2002).
143. M. Regenbrecht, S. Akari, S. Förster, and H. Möwald, Shape investigations of charged block copolymer micelles on chemically different surfaces by atomic force microscopy, *J. Phys. Chem. B* **103**, 6669–6675 (1999).
144. J. S. Higgins and H. C. Benoit, *Polymers and neutron scattering*, Clarendon Press Oxford 1994.
145. J.-P. Cotton, DNPA : introduction et variations sur le contraste, *J. Phys. IV (France)* **9**, 21–49 (1999).
146. M. Rawiso, De l'intensité diffusée à la structure en physico-chimie des polymères, *J. Phys. IV (France)* **9**, 147–195 (1999).
147. P. Calmettes, Diffusion des neutrons aux petits angles : choix de l'échantillon et traitement des données, *J. Phys. IV (France)* **9**, 83–93 (1999).
148. J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of simple liquids*, Academic Press 2nd edition 1986.
149. J. K. Percus and G. J. Yevick, Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates, *Phys. Rev.* **110**(1) (1958).
150. E. Thiele, Equation of state for hard spheres, *J. Chem. Phys.* **39**(2), 474–479 (1963).
151. N. W. Ashcroft and J. Lekner, Structure and resistivity of liquid metals, *Phys. Rev.* **145**(1), 83–90 (1966).

152. L. Belloni, Colloidal interactions, *J. Phys. : Condens. Matter* **12**, R549–R587 (2000).
153. B. Jacrot, The study of biological structures by neutron scattering from solution, *Rep. Prog. Phys.* **39**, 911 (1976).
154. R. P. May, K. Ibel, and J. Haas, The forward scattering of cold neutrons by mixtures of light and heavy water, *J. Appl. Cryst.* **15**, 15 (1982).
155. D. Lairez, Résolution d'un spectromètre de diffusion de neutrons aux petits angles, *J. Phys. IV (France)* **9**, 67 (1999).
156. M. Decuyper and J. Kuntzmann, *Modèles mathématiques de la physique*, Dunod Université Paris 1972.
157. C. M. Marques, Bunchy micelles, *Langmuir* **13**(6), 1430–1433 (1997).
158. H. Cottet, P. Gareil, P. Guenoun, F. Muller, M. Delsanti, P. Lixon, J. W. Mays, and J. Yang, Capillary electrophoresis of associative diblock copolymers, *J. Chromatogr. A* **939**, 109–121 (2001).
159. J. L. Yarnell, M. J. Katz, R. G. Wenzel, and S. H. Koenig, Structure factor and radial distribution function for liquid argon at 85°K, *Phys. Rev. A* **7**(6), 2130 (1973).
160. C. M. Marques, J. F. Joanny, and L. Leibler, Adsorption of block copolymers in selective solvents, *Macromolecules* **21**(4), 1051–1059 (1988).
161. S. Lecuyer, *Etude d'émulsions stabilisées par des copolymères diblocs chargés*, Ecole Centrale Lyon - Rapport de stage 2001.
162. D. Weaire and S. Hutzler, *The physics of foams*, Clarendon Press Oxford 1999.
163. R. Phelan, D. Weaire, E. Peters, and G. Verbist, The conductivity of a foam, *J. Phys. : Condens. Matter* **8**, L475–L482 (1996).
164. R. E. Meredith and C. W. Tobias, Conductivities in emulsions, *J. Electrochem. Soc.* **108**(3), 286–290 (1961).
165. R. Buscall, The sedimentation of concentrated colloidal suspensions, *Colloids and surfaces* **43**, 33–53 (1990).